

**KOLLOİTSEL SÜSPANSİYONLARDA RELAKSASYON OLAYLARI
VE
MOLEKÜL HAREKETLERİNİN İNCELENMESİ**

(DOKTORA TEZİ)



Araş. Gör. Mehmet ŞAHİNDAL

T. C.	
DİCLE ÜNİVERSİTESİ	
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ	
Genel No.	1988/1467
Tasarrüf No.	378-242
	538-362

523
Diyarbakır - 1988

1988

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	: 1
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER	: 2
1.1 NMR Olayı	: 2
1.2 Relaksasyon, Satürasyon, Çizgi Genişliği, Kimyasal Kayma ve Sinyal Şiddeti	: 7
1.3 Kolloidal Sistemler	: 14
1.4 Asfaltların Yapısı	: 16
1.5 Asfalttenler	: 16
BÖLÜM 2 TEORİ	: 18
İki Spinli Bir Sistemde Relaksasyon Süreçleri	: 18
BÖLÜM 3 METOD VE MATERYAL	: 31
3.1 JNM-FX60Q FT-NMR Spektrometresi	: 31
3.2 Spin-Örgü Relaksasyon Zamanının Ölçümü	: 32
3.3 Örneklerin Hazırlanması	: 38
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	: 41
4.1 Spin-Örgü Relaksasyon Mekanizması	: 41
a) Spin-Örgü Relaksasyon Zamanının Sıcaklık ve Viskozluğa Göre Değişimi	: 43
b) Spin-Örgü Relaksasyon Zamanının Konsantrasyona Göre Değişimi ...	: 48
4.2 NMR Spektrumundan Elde Edilen Bazı Fonksiyonel Gruplar	: 50

EK 1	Sabit sıcaklıkta (15°C) konsantrasyon değişimine göre alınan T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı spektrumları	:55
EK 2	Sabit konsantrasyonda (% 30 w/w) sıcaklık değişimine göre alınan T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı spektrumları	:61
KAYNAKLAR		:75

ÖZET

^1H spin-örgü relaksasyon mekanizmasını ve molekül hareketlerini araştırmak amacı ile asfaltların CS_2 içindeki kolloidal süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının a) viskozluğa, b) sıcaklığa ve c) konsantrasyona bağlı olarak değişimi incelendi. Bu incelemelerden ^1H spin-örgü relaksasyon oranı $1/T_1$ 'in η/T viskozluk/mutlak sıcaklık oranına göre değişimi lineer bulundu. Yine $1/T_1$ 'in -33°C ve 42°C sıcaklık bölgesinde $1/T$ 'ye göre değişimi ve sabit sıcaklıkta (15°C) %5 w/w - %15 w/w konsantrasyon bölgesinde $1/T_1$ 'in konsantrasyona göre değişimi lineer bulundu. T_1 'in τ_c korelasyon zamanı ile ilgisi dikkate alınarak, deneysel olarak bulunan bu davranış biçiminin, saf dipol-dipol etkileşmesi hali için ve $\omega \tau_c \ll 1$ aşırı daralma koşulu sağlanacak biçimde molekül hareketlerinin hızlı olduğu durumda elde edilen ve

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_c$$

şeklinde özetlenebilen kuramsal bağıntıya uyduğu sonucuna varıldı. Buna göre asfaltların CS_2 içindeki süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon mekanizmasının saf dipolar olduğu ve çalıştığımız sıcaklık ve konsantrasyon bölgelerinde molekül hareketlerinin $\omega \tau_c \ll 1$ aşırı daralma koşulu sağlanacak şekilde hızlı olduğu anlaşıldı. Bu sonuç benzer sistemlerde ^{13}C spin-örgü relaksasyon çalışmalarından elde edilen literatürdeki diğer bilgilerle uyum içindedir.

Diğer taraftan sinyal şidetlerinin integrasyonlarının oranından asfaltendeki protonların % 19'unun aromatik ve % 81'inin alifatik olduğu bulundu. Asfaltendeki karbonlara ait piklerin kimyasal kaymaları CS_2 standartına göre 205,6783 ppm ve 102,9800 ppm olarak hesaplandı.

Keza asfaltendeki karbonların % 34'ünün aromatik ve % 66'sının da alifatik karbonlardan oluştuğu bulundu.

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1. NMR OLAYI

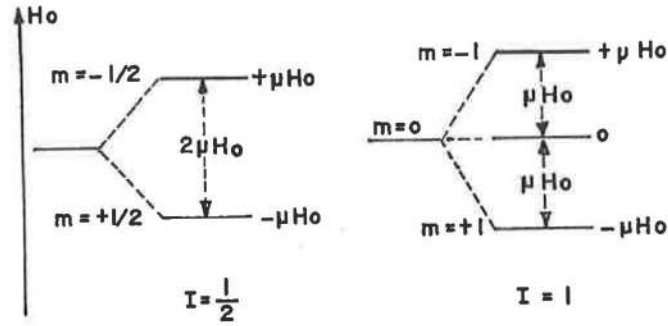
Tek atom veya kütle numaralı atom çekirdekleri iç spine sahiptirler ⁽¹⁾. Yani yüklü, dönen topaçlar gibi davranırlar. Böylece sürekli olarak dönen yüke bağlı bir magnetik momentten bahsedebiliriz. ¹H, ²H, ¹⁴N, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P, ³⁵Cl ve ³⁷Cl gibi çekirdeklerin tümü magnetiktir ve özellikle organik kimyacılar için önemlidirler. Fakat ¹²C ve ¹⁶O çekirdekleri magnetik momente sahip olmadıklarından NMR sinyali vermezler.

NMR olayını iki farklı görüş açısından ele alabiliriz.

1. Kuantum Mekaniksel İnceleme

Çekirdek spininin bir H_0 dış magnetik alanı içine konduğunu kabul edelim. Çekirdek spini ile alan arasında bir etkileşme olacağı açıktır. Etkileşme enerjisi kuantumludur. Yani bu enerji sadece bazı özgül değerleri alabilir. Enerji düzeylerinin sayısı $2I+1$ dir. Burada I çekirdek spin kuantum sayısıdır ve daima $1/2$ 'nin tam katıdır. ¹H, ¹⁹F, ³¹P için $I=1/2$ dir ve mümkün iki "spin durumu" vardır. ²H ve ¹⁴N için $I=1$ dir ve üç mümkün "spin durumu" söz konusudur. Enerji düzeyleri Şekil 1-1 de görülmektedir ⁽²⁾.

Spin açısal momentumu $\hbar I$ ve magnetik momenti μ olan bir çekirdek göz önüne alalım. Bu iki operatör arasında



Şekil.1-1. $1/2$ ve 1 spinli çekirdekler için magnetik enerji düzeyleri.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1-1)$$

gibi bir ilişki vardır. Eğer μ magnetik momentini z -yönünde seçilen bir H_0 statik alanı ile etkileştirirsek, sistemin Hamiltonyen operatörü

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar I_z H_0 \quad (1-2)$$

olarak yazılır ⁽³⁾. $\mathcal{H}$ ile I_z komütatif olduklarından ortak özfonksiyonlara sahiptirler. I_z 'nin özfonksiyonlarını $|m\rangle$ ile gösterirsek, m

$$-I, -I+1, \dots, I-1, I$$

olduğundan Hamiltonyen için özdeğer denklemi

$$\mathcal{H} |m\rangle = E |m\rangle$$

şeklinde yazılır ve sistemin enerjisi

$$E_m = \langle m | \mathcal{H} | m \rangle = - \gamma \hbar m H_0$$

bağıntısı ile verilir. Ardışık iki seviye arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (1-3)$$

olmaktadır. Burada γ çekirdek açısal momentumu ve çekirdek magnetik momenti arasındaki orantı sabitidir. Jiromagnetik oran diye adlandırılır. Bu oran herhangi bir çekirdek türü için sabittir. $\hbar$, Planck sabitidir.

Normal koşullar altında komşu olmayan düzeyler arasında geçiş söz konusu değildir. Öyle ki verilen bir çekirdek tipi için tüm geçişler aynı ΔE enerji değişimini içerir. Bir geçiş sonucu oluşan ışımanın ω_0 frekansı şu şekilde verilir:

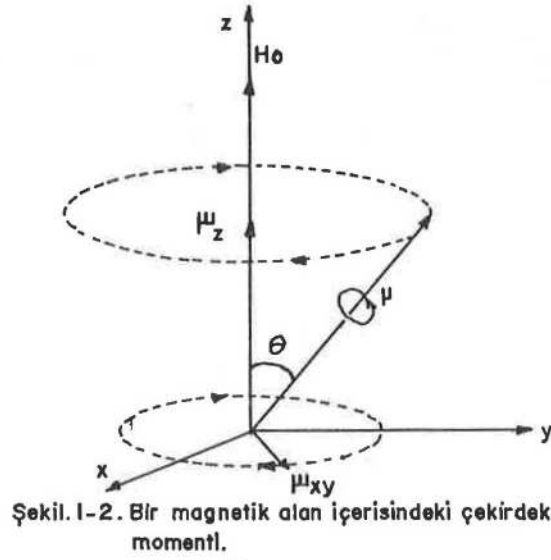
$$\Delta E = \hbar \omega_0$$

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (1-4)$$

Görüldüğü gibi verilen bir molekül için uygulanan magnetik alan elektromagnetik ışımanın frekansı ile doğru orantılıdır.

2. Klasik İnceleme

Şimdi de NMR olayının daha çok fiziksel görüntüsünü düşünelim. Magnetik özelliğe sahip çekirdek, kendi kendisini uygulanan alan yönünde yöneltmeye çalışacaktır. Fakat spin hareketi nedeniyle bunu başaramaz ve bunun yerine Şekil 1-2 de görüldüğü gibi uygulanan alanın doğrultusu etrafında presesyon hareketi yapar. Gerçekte magnetik alan doğrultusuna yönelmeye çalışan dönen çekirdeğin bu davranışı, yerçekimi alanına yönelmeye uğraşan dönen bir jiroskopun hareketine tam olarak benzer.



Tamamen klasik bir işlemden hareket ederek, presesyon hareketinin frekansını, uygulanan alanın büyüklüğüne bağlayan bir ifade elde etmek mümkündür.

Bir $\vec{\mu}$ magnetik momentinin düzgün bir magnetik alan içerisinde serbestçe asıldığı-
nı varsayalım. Magnetik moment, onu alan doğrultusuna getirmeye çalışan ve

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (1-5)$$

ile verilen bir dönme momentinin etkisinde kalacaktır (yerin magnetik alanında bir pusulanın kuzey-güney doğrultusunu alması gibi). Fakat atomik mıknatıs bir açısal momentuma sahiptir ve $\vec{J}$ açısal momentumu ile $\vec{L}$ dönme momenti arasında, klâsik mekanikten iyi bilinen

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{L} \quad (1-6)$$

bağıntısı vardır ⁽⁴⁾. Bu iki denklemin birleştirilmesiyle

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (1-7)$$

elde edilir. Diğer taraftan, magnetik momentin açısal momentumla orantılı olduğunu belirten

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$

bağıntısı kullanılarak

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (1-8)$$

elde edilir. $\vec{\mu}$ 'nün boyu sabit olduğundan, denklem (1-8) ifadesinde $\vec{\mu}$ 'nün hareketi yalnız bir tek serbestlik derecesi ile meydana gelir. Yani $\vec{\mu}$, $\vec{H}_0$ etrafında bir presesyon hareketi yapar ⁽⁵⁾. $\vec{H}_0 = H_0 \vec{k}$ alarak yani $\vec{H}_0$ sabit magnetik alanını z- ekseni doğrultusunda seçerek (1-8) vektörel eşitliğini bileşenleri cinsinden yazmak suretiyle bu hareketi daha açık bir şekilde görmek mümkün olur. Bu yapıldığı takdirde

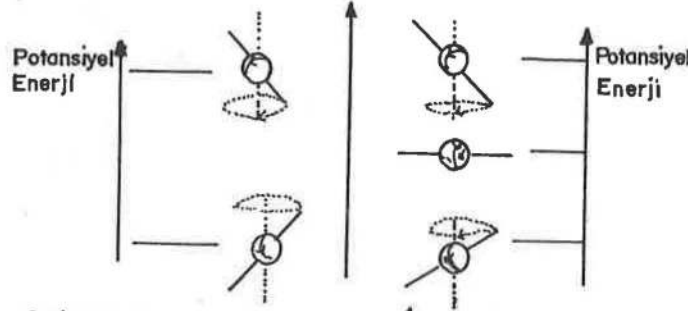
$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma H_0 \mu_y, \quad \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma H_0 \mu_x, \quad \frac{d\mu_z}{dt} = 0$$

bulunur. Bu eşitlikleri sağlayan μ 'nün bileşenleri

$$\mu_x = \sin \omega_0 t, \quad \mu_y = \cos \omega_0 t \quad \text{ve} \quad \mu_z = \text{sabit} \quad (1-9)$$

olur. Bu eşitliklerde $\omega_0 = \gamma H_0$ dir ve ortaya çıkan hareket, ω_0 açısal frekansında ve z ekseni etrafında $\vec{\mu}$ magnetik momentinin yaptığı presesyon hareketidir (Şekil 1-2). Klasik yoldan bulunan bu ω_0 presesyon frekansının, (1-4) denklemindeki sistemin ardışık kuantum düzeyleri arasında geçişe neden olan ışınma ya da soğurma frekansına eşit olduğu görülmektedir.

NMR deneyi ω_0 frekansında presesyon hareketi yapan bir çekirdek üzerine ışın göndermekten ibarettir. Bu olay, çekirdeğin magnetik enerji düzeylerinde geçişlerin meydana gelmesi, veya presesyon hareketinin bozulması olarak görülebilir. Şekil 1-3 de görüldüğü gibi olayın her iki görünüşü birlikte temsil edilebilir. Bir geçiş, çekirdek spininin bir spin durumundan bir sonrakine "atlama" yı içerir.

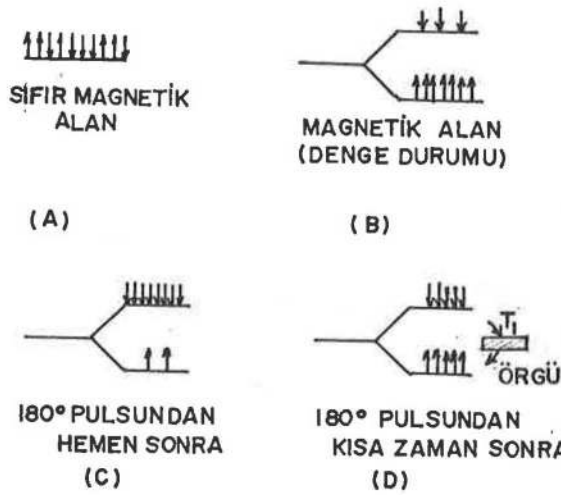


Şekil 1-3. H_0 magnetik alanında $I = \frac{1}{2}$ ve 1 spinli çekirdeklerin spin- durumları.

14000-15000 gauss'luk bir magnetik alan için sayısal değerleri denklemlerimizde yerlerine koyarsak 1H ve ^{19}F çekirdekleri için ν_0 frekansını 60 MHz civarında buluruz. Bu değer radyo-frekans bölgesindedir. Diğer çekirdekler için frekans daha düşüktür. 1 MHz'e kadar inmesine rağmen hâlâ r.f bölgesindedir. 60 MHz'i kimyacıların alışık olduğu enerji birimlerine çevirecek olursak $6 \cdot 10^{-6}$ kcal/mol buluruz ki bu da ne kadar küçük enerji farklarıyla uğraştığımızı gösterir.

1.2 RELAKSASYON, SATÜRASYON, ÇİZGİ GENİŞLİĞİ, KİMYASAL KAYMA VE SİNYAL ŞİDDETİ

Çekirdeğin, magnetik rezonansın mevcut olmasını sağlayan temel özelliği, Planck sabiti h 'nin tam veya yarım-tam katları ile kuantumlu olan I çekirdek spin açısal momentumudur. I spini ile birlikte bir μ magnetik momenti NMR sinyalinin gözlenmesine neden olur ^(1,6). Magnetik alan olmadığı zaman $I = 1/2$ için, enerji düzeyleri dejenere'dir. Bir örnek magnetik alana konulduğu zaman, dejenere çekirdek spin enerji düzeyleri Şekil 1-4.A ve B'de görüldüğü gibi yarıllırlar.



Şekil 1-4. Kuvvetli bir rf pulsu öncesi ve sonrası bir magnetik alan içindeki 1/2 spinli çekirdekler için spin dağılımının basitleştirilmiş bir görünüşü.

Yüksek magnetik alan değerlerinde bile enerji düzeylerinin çok yakın olmaları düzeylerdeki nüfus farklarının çok küçük olduğu anlamına gelir. $I = 1/2$ spinli çekirdekler için düşük düzeydeki çekirdek sayısının üst düzeydeki çekirdek sayısına oranı $e^{-\Delta E/KT}$ dir. 300 °K sıcaklıkta, 14100 gauss'luk magnetik alanda bulunan protonlar (hidrojen çekirdekleri) için bu değer 1,00001'e eşittir. Yani düşük enerji düzeyindeki çekirdek fazlalığı 10^5 'te 1'dir. Bu çok küçük bir değer olmasına karşın ölçülebilir bir sinyal vermesi için yeterlidir.

Bir çekirdek spin sistemi, kısa ama belli bir radyofrekans (rf) pulsu ile uyarılırsa spinler yeniden düzenlenir. Üst enerji düzeyindeki nüfus, alt enerji düzeyinden daha büyük hale gelebilir. Bu durum Şekil 1-4 (c) de görülmektedir. Uyarılmadan sonra (Şekil 1-4D), spin sistemi yeniden başlangıçtaki denge durumuna dönmelidir (Şekil 1-4B). Spin sisteminin tekrar denge haline geri döndüğü ters süreçte relaksasyon denir. İki düzeyin nüfusları tamamen eşit olursa aşağı doğru indüklenen

geçişlerin sayısı yukarı doğru olanlara eşit olur ve artık net bir enerji soğulmasından söz edilemez. Yani hiç bir sinyal yoktur. Satürasyon olarak bilinen bu olay gerçekten gözlenebilir. Fakat pratikte ilk sinyal genellikle tamamen kaybolmaz. Daha sık olarak karşılaşılan durum, şiddetin belli bir değere düşmesi ve daha fazla irradiye edilse bile sabit kalması şeklindedir.

Bu şu anlama gelmelidir: Işımayı içermeyen bazı süreç veya süreçler çekirdeklerin alt düzeye geri dönmesine izin verir ve böylece Boltzmann dağılımı yeniden sağlanır. Böyle ışımasız geçişlere relaksasyon süreçleri denir.

İki tip relaksasyon vardır: Spin-örgü relaksasyonu, geçiş enerjisinin çekirdeğin civarına ısı şeklinde verildiği bir süreçtir. Bazı magnetik çekirdekler içeren ve gelişigüzel hareket eden moleküler sistemlerde sürekli olarak dalgalanan yerel magnetik alanlar olacaktır. Eğer bu böyle ise herhangi bir anda gözönüne alınan bir çekirdek üzerinde bu gelişigüzel alanların uygun faz ve frekansa sahip bir bileşeni olacak ve o zaman da indüklenen bir geçiş meydana gelecektir. Bu durumda kaybolan enerji dönme ve öteleme enerjisi şeklinde komşu moleküllere verilir. Spin-örgü relaksasyonu gelişigüzel moleküler hareketin az olduğu katılarda etkin olmayan bir süreçtir. Bu süreç sıvılarda ve gazlarda daha etkindir. Sıradan diamagnetik sıvılara göre daha büyük elektron momentlerine bağlı olarak çok daha şiddetli yerel magnetik alanların bulunduğu paramagnetik çözeltilerde çok daha etkindir.

Spin-örgü relaksasyon oranını, tedirginmiş çekirdeklerden oluşan bir kümenin, spin-örgü relaksasyon süreci yoluyla denge durumuna dönmesi için gereken yarı-ömür olan T_1 cinsinden tanımlamak uygundur. Saf katılarda T_1 saat mertebesinde olabilir. Sıvılar ve gazlar için tipik olarak 0,1-10 saniye arasındadır. Paramagnetik çözeltilerde ise 10^{-4} saniye kadar küçük bir değerde olabilir.

Benzer şekilde T_2 ile tanımlanan spin-spin relaksasyonu, zıt spin durumlarındaki iki eşdeğer çekirdek spininin değiş-tokuş yapması sonucu meydana gelir. Bu durumda $\uparrow\downarrow$ durumu $\uparrow\uparrow$ durumuna dönüşür. Böyle bir sürecin açıkça spin durumlarının bağlı

nüfusları, dolayısıyla satürasyon üzerinde bir etkisi yoktur. Fakat bu süreç başka bir yönden önemlidir.

NMR çizgilerinin genişliği relaksasyon süreçlerinin herhangi bir tipiyle kontrol edilebilir. Bu durum Heisenberg belirsizlik ilkesi gözönüne alınarak daha iyi anlaşılabilir: $\Delta E \cdot \Delta t \approx h/2\pi$; burada ΔE geçiş enerjisindeki belirsizlik, Δt bir spin durumundaki çekirdeğin ömründeki belirsizlik, h ise Planck sabitidir. $\Delta E = h \Delta \nu$ olduğunu biliyoruz. Bu ifadede $\Delta \nu$ geçiş frekansındaki belirsizliktir. Yani frekans ölçüğü üzerinde ölçülen çizgi genişliğidir. Böylece

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{2\pi \Delta t}$$

buluruz.

Tipik koşullar altında ısımalı bir geçiş saniyede bir defa meydana gelir. Böylece relaksasyon bundan daha hızlı ise relaksasyon zamanı, spin durumunun ömrünü belirlemede sınırlayıcı bir etken olur ve çizgi genişliği $1/T$ ile doğru orantılı (ve yaklaşık olarak eşit) olur. Katılarda T_1 büyüktür ve böylece çizgi genişliği üzerinde önemsiz bir etkiye sahiptir. T_1 'in ısımalı geçişler için gereken zaman mertebesinde olduğu sıvılarda çizgi genişliği $1/10-10$ devir/sn ile sınırlanmıştır. Paramagnetiklerde T_1 çok küçüktür ve çizgiler çok geniştir. Spin-spin relaksasyon etkisi önemli olduğunda çizgilerin genişliğini de etkiler. Çizgileri genişletmeye yönelik değişik bazı etkiler, geçiş oluşturacak kadar şiddetli relaksasyon etkileri olmasalar da spin-spin relaksasyonu ile biraraya gelip birleşirler ve bunların genişletme etkisi T_2 'nin bir parçası olarak ölçülür. Bu etkiler şunlardır:

(1) Homogen olmayan dış magnetik alan.

Bilindiği gibi $\nu = \gamma/2\pi H_0$ dır. Bununla birlikte örnek boyunca H_0 'daki bir değişim ν 'de orantılı bir değişime yol açar. Bu durum örneği döndürmek yoluyla bir dereceye kadar azaltılabilir. Belli bir çekirdek yeterince hızlı (yani gerekli olan $\Delta \nu \cdot \Delta t \approx 1/2 \pi$ den daha hızlı) değişen bir magnetik alan içinden geçiyorsa bu çekirdeğin

sabit bir ortalama alanda tüm zamanını geçireceğine inanmak saflık olur.

(2) Örnek içindeki homogen olmayan alanlar.

Bu, en çok katılarda dikkat çekiçi ve önemlidir. Katılardaki moleküler katkı, örnek içindeki yerel magnetik alanların önemli ölçüde değişmesine ve böylece çok geniş çizgilere neden olur. Gelişigüzel moleküler hareketin yavaş olduğu viskoz sıvılarda da benzer etkiler gözlenir. Burada rastgele moleküler hareketler, yerel alanları sıfıra yaklaştırabilir.

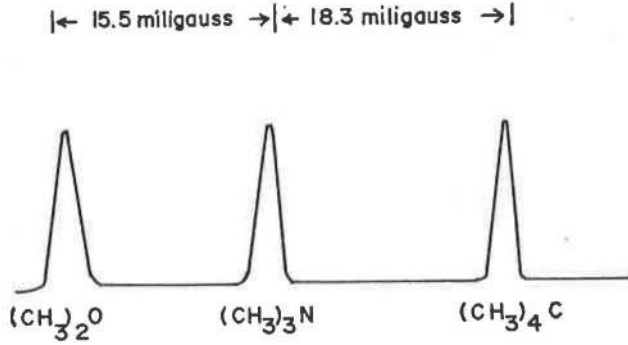
Şimdi bütün olan şey, farklı jiromagnetik oranları nedeniyle sözkonusu her magnetik çekirdek için farklı sinyallerin bulunmasıdır. Pratikte farklı kimyasal çevrelerde bulunan aynı tür çekirdeklerin (örneğin hidrojen) farklı sinyaller verdiğini biliyoruz.

1950 yılında Proctor ve Yu amonyum nitrat $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ içindeki azotun rezonans sinyalinin bir ikili olduğunu gözlediler⁽⁷⁾. Model deneyler yaklaşık 10^{-4}T olan bu yarılanmanın ^{15}N izotopu nedeniyle oluşmadığını gösterdi. O zaman NMR sinyallerinin sadece dış alana bağlı olmadığını fakat çekirdeğin hemen yakın çevresindeki magnetik alan tarafından etkilendiği sonucuna varıldı. Çekirdek çevresinde dönen elektronlar zayıf bir magnetik alan oluştururlar. Bu alan-Lenz yasasına göre-dış magnetik alanla zıt yönlüdür. Buna karşılık çekirdek çevresinde oluşan yerel alan, dış magnetik alandan bir miktar küçüktür. Amonyum iyonunda azotun çevresindeki bağlı elektronların dağılımının nitrat iyonundakinden farklı olması nedeniyle yerel magnetik alan farklı büyüklüktedir. Böylece iki iyon grubunun rezonans frekansları farklı olur. Bu olay - aynı izotopun sinyal yerinin çekirdeği komşularına bağlayan bağların doğasına ve bitişik atom gruplarının yapısına, kısaca kimyasal çevreye bağlı olması- "kimyasal kayma" olarak adlandırılır.

Kimyasal kayma ve kimyasal çevrenin bu iç bağımlılığından, kimyasal kaymanın değeri temel alınarak bir çekirdeğin kimyasal çevresi ile ilgili sonuçlar çıkarmak mümkündür. Bu tanımlama kimyasal yapı araştırmalarında NMR'ın uygulanabilirliğinin temelidir.

NMR spektrumunun kimyasal yapıya bağıllığı, bitişik çekirdek çevresinde dönen elektronlar tarafından olduğu gibi gözlenen çekirdeğin çevresindeki yörüngelerde dolanan elektronlar tarafından oluşturulan yerel magnetik alanların bir sonucudur. Bir moleküler yapıdaki çekirdeklerin rezonans çizgileri moleküler çevrelerinden yalıtılan "ideal" çekirdeklerinkiyle karşılaştırıldığında kaymış oldukları görülür. Farklı kimyasal çevrelere sahip çekirdekler farklı rezonans sinyallerine neden olurlar. Sonuç olarak, yapı olarak birbirinden farklı ne kadar çok çekirdek varsa farklı yapıdaki moleküllerin NMR spektrumlarında o kadar çok rezonans çizgisi olabilir diyebiliriz.

Bir örnek olarak, dimetil eter, trimetilamin ve neopentan'dan oluşan karışımın spektrumu Şekil 1-5'de görülmektedir.



Şekil. 1-5 Dimetil eter, trimetilamin ve neopentan'ın bir karışımının spektrumunun şematik temsili, rf 60 MHz'dir ve uygulanan magnetik alan yaklaşık 14100 gauss'dur.

Kimyasal kaymaya neden olan bu yerel alan değişmesi küçüktür. Uygulanan alandaki değişimin milyonda birkaç mertebesinde, veya 10^{-11} kcal/mol gibi enerji farklarına eşdeğerdir.

Kimyasal kaymaları nasıl ölçüyoruz? Bu etki, alan ve frekansın mutlak değerleri cinsinden ifade edilemeyecek denli çok küçüktür. 60 MHz'de (CH₃)₃N'nin 14100 gauss'ta

bir sinyale sahip olduğunu ve $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 'nın 14099,0817 gauss'da bir sinyal verdiğini söyleyemeyiz. Pratikte standart bir referans bileşik kullanıyoruz. Örneğin hidrojen çekirdeği için bu bileşik daima tetrametilsilan $\text{Si} (\text{CH}_3)_4$ dir. Sonuçlarımızı da bu referans bileşiğe göre ölçüyoruz. Bundan başka kimyasal kaymanın uygulanan alanın büyüklüğü ile orantılı olduğu bulunmuştur. Farklı alanlarda ölçülen sonuçların doğrudan karşılaştırılabilmesi için kimyasal kaymanın boyutsuz bir parametre olarak ifade edilmesi uygun olacaktır. Böylece şunu yazabiliriz:

$$\text{Kimyasal kayma} = \delta = \frac{H_0(\text{referans}) - H_0(\text{örnek})}{H_0(\text{referans})}$$

Pikler arasındaki ayrılmanın alandan çok frekans cinsinden ölçümü daha kolaydır. O zaman spektrumun, rf'i değiştirmek yoluyla sabit alanda ölçülmüş olduğunu düşünebiliriz. Böylece kimyasal kayma ifadesini aşağıdaki gibi değiştirebiliriz:

$$\delta = \frac{\nu(\text{örnek}) - \nu(\text{referans})}{\nu(\text{referans})}$$

veya

$$\delta' = \frac{\Delta\nu}{\nu(\text{rf})} \text{ (ppm)}$$

Bu ifadede $\Delta\nu$ Hz cinsinden piklerin ayrılmasını verir. $\nu(\text{rf})$ ise MHz mertebesinde olan rf sinyalinin frekansıdır.

Hidrojen çekirdek rezonansı için τ - skalası

$$\tau = 10 - \delta'$$

şeklinde tanımlanır, öyle ki referans standardı olan tetrametilsilanın τ -değeri 10 olarak verilir. Bu seçimin nedeni bu ölçekte organik moleküllerin çoğunun 0 ile 10 arasında değişen sinyaller vermelidir.

Kimyasal kayma, NMR spektrumlarından elde edilen ilk ve en önemli parametredir. Gözönüne alınan herhangi bir çekirdeğin sinyali için kimyasal kayma, çekirdeğin elektronik ve hatta kimyasal çevresine bağlı olduğundan farklı kimyasal gruplar için karakteristik kimyasal kaymaları veren bir tablo yapmak mümkündür. Proton rezonans spektrumlarından yine bir örnek almak gerekirse - CHO atomu nedeniyle aldehitler δ -1 τ - değerlerinde bir sinyal verirler; metil ketonlar ise τ 'nun yaklaşık olarak 8 değerinde $\text{CH}_3\text{-CO}$ 'dan gelen karakteristik bir pik gösterirler.

NMR spektroskopisinden elde edilen ikinci bir parametre sinyal şiddetidir. Sinyalin altındaki alanın ölçülmesiyle elde edilen şiddet, ilgili çekirdek sayısı ile doğrudan orantılıdır. Böylece kalitatif ve kantitatif grup analizleri de mümkün olabilmektedir.

NMR spektrumlarından elde edebildiğimiz bilgileri şu şekilde özetleyebiliriz:

1. Kimyasal kaymalar, magnetik çekirdeklerin kimyasal çevresi hakkında bilgi verir.
2. Sinyal şiddetleri her rezonansa katılan çekirdeklerin sayısını verir.
3. Bir sinyalin şeklinin yarılması molekül içinde sinyale sebep olan çekirdeğe yakın magnetik çekirdeklerin sayısını verir.
4. Yarılmanın büyüklüğü etkileşen çekirdekler arasındaki geometrik ilişkiye bağlıdır.
5. Çekirdek spin relaksasyon olaylarının zamana bağlılığından, moleküllerin yapıları, konformasyonları, hareketleri ve etkileşimleri incelenebilmektedir.

1.3. KOLLOİDAL SİSTEMLER

İki ya da daha fazla cismin oluşturdukları homogen ortamlara çözelti adı verilir. Bu çözeltilerde kinetik tanecikler iyon ve moleküller olup bunların ortamda dağılımı homogen bir sistem oluşturur; birden fazla fazın varlığı bugünkü olanaklarımızla meydana konulmuş değildir.⁽⁸⁾ Bunlara "gerçek çözelti" denir. Fakat bazı hallerde bir fazın bir başkasında heterogen bir dağılımı elde edilebilir. Bu dağılımda tanecikle-

rin büyüklüğü gerçek çözeltideki kinetik taneciklerinkinden çok daha büyüktür ve belli bir hacımdaki sayıları ise çok daha azdır. Bir çok hallerde taneciklerin boyutu 0 kadar küçüktür ki bunları âdi mikroskopla görmek olanaksızdır. Bunlara "kolloidal dispersiyon" denir. Bunların gerçek çözeltilere göre özellikleri farklıdır ve fiziko-kimyanın önemli ayrı bir bölümünü oluşturmurlar.

Kolloitsel tanecikler makromolekül denilen basit moleküller veya küçük partikül yığınlarından ibarettirler.

O halde kolloidal hal, eskiden sanıldığı gibi, maddelerin özel bir hali olmayıp bütün maddeler kolloidal hale geçebilirler. Sodyum klorür suda gerçek çözelti verdiği halde, örneğin benzende kolloidal halde bulunur. Kolloidal hali öteki hallerden ayıran en belli başlı özellik taneciklerin büyüklüğüdür. Taneciklerin büyüklüğü 0,1 μ dan büyük olduğunda buna "süspansiyon"; 0,1 μ ile 1m μ arasında ise, "kolloidal süspansiyon"; 1m μ dan daha küçükse gerçek çözelti denir. Görülüyor ki kolloidal süspansiyon ile gerçek çözelti ve süspansiyon arasında kesin bir sınır yoktur.

Demek oluyor ki bir kolloidal sistem iki faz içerir: Bunlardan biri sürekli olan "dağılma fazı" olup buna "dış faz" da denir; öteki de, sürekli faz olup 10^{-5} cm ile 10^{-7} cm arasında kolloidal boyutta tanecikler halinde bulunan "dağılan fazdır"; buna "iç faz" da denir. Örneğin altın, gümüş, gümüş klorür, demir hidroksit kolloidal çözeltilerinde, kolloidal boyutta dağılan faz altın, gümüş klorür ve demir hidroksit, dağılma fazı ise sudur. Aynı şekilde sütte yağ yuvarları dağılan faz, su ise dağılma fazıdır. Özellikle birleşen (asosye olan) kolloidlerde taneciklere "misel" denir.

Pek az miktarda elektrolit ilâvesiyle pıhtılaşan kolloidlere, çözücüsünün su olması halinde "hidrofob" ve daha genel olarak ise "liofob" (çözücüden nefret eden) denir. Bu sınıfa, metal hidroksitleri ve sülfürlerin kolloidal çözeltileri, nişasta ve protein solları dahildir. Bunların pıhtılaştıktan sonra tekrar sol haline geçme olanakları yoktur. Kendilerine sıvı bağlanmadan pıhtılaştıkları için bu ad verilmiştir. Bunlar açık kolloid özellikleri gösterirler.

Ancak çok miktarda elektrolit ilâvesiyle pıhtılaşan kolloidlere de dağılma ortamının su oluşu halinde "hidrofil" veya genel olarak "liofil" (çözücüyü seven) denir. Bunlar pıhtılaşırken çözücü moleküllerini de bağlarlar. Tekrar sol haline geçmeleri olanaklıdır. Buna en iyi örnek jelâtindir.

1.4 ASFALTLARIN YAPISI

Belirli çözücülerde tipik bir kolloidal süspansiyon oluşturan asfaltların bileşimi oldukça karışıktır. Başlıca geniş hidrokarbon gruplarının karışımından meydana gelmişlerdir. Elemanter kimyasal analizler, asfaltları teşkil eden elementler içinde karbon ve hidrojenin etkin olduğunu göstermektedir. Keza azot, kükürt ve oksijen de küçük oranlarda bulunmaktadır.

Asfaltların Brown molekül hareketleri üzerine yapılan deneylerden sistemin üç bileşenden oluştuğu sonucuna varılmıştır (9,10).

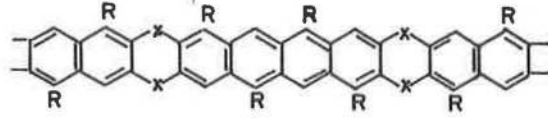
1. Dağılma ortamını oluşturan yağ bileşenleri,
2. Koruyucu cisim olarak etki eden, asfaltik reçinelerden ibaret liyofiliz faz ve
3. Esas kolloit karbon parçacıklardan oluşan dispers veya liyofab faz.

Sonuncular asfaltenleri teşkil ederler.

1.5. ASFALTENLER

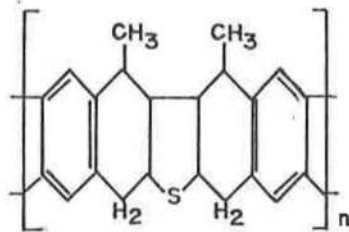
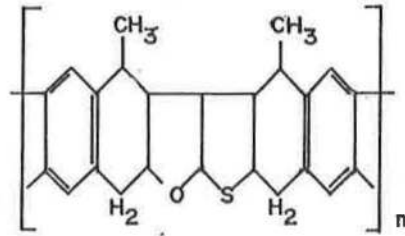
Asfaltenler ham petrolün çeşitli çözücülerdeki çözücülük özelliğine göre sınıflandırılan, koyu renkli, belirli bir erime noktası olmayan, ısıtılınca şişerek bozulabilen katı maddelerdir⁽¹¹⁾. Genellikle ham petrolün, polar olmayan hidrokarbon çözücülerdeki (pentan, hexan gibi) çözülmeyen kısımlardır. Büyük oranda benzen başta olmak üzere karbontetraklorürde, daha az oranda pridinle çözünürler. Elementel analizler asfaltenlerin yaklaşık % 10 hidrojen, % 80 karbon, % 10 azot, oksijen ve kükürtten oluştuğunu saptamıştır^(12,13).

Asfaltenlerin yapıları hakkındaki ilk önerilere göre moleküler yapı şöyledir⁽¹⁴⁾:



Burada R bir alkil grubu gösterir. X ise asfalten sistemine heteroatomların dahil edilmesini işaret eder.

Daha sonraki çalışmalarda ise naftenik halkasal yapıları içeren ve alifatik grupların önemli ölçüde varlığını kanıtlayan veriler elde edilmiştir:



Asfaltenlerin kendileri yağda çözünmezler. Yüzeylerinde adsorblanan asfaltik reçinelerin peptizasyon etkisi nedeni ile asfalt içinde misel dispersiyonu teşkil edecek şekilde bulunurlar ve misellerin merkezi kısımlarını oluştururlar.

BÖLÜM 2

TEORİ

İKİ SPİNLİ BİR SİSTEMDE RELAKSASYON SÜREÇLERİ

1. Giriş

Spinleri $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ ile gösterilen iki parçacık arasındaki etkileşmeyi dikkate alalım. Böyle etkileşen bir çiftin Hamiltonyen'i

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M - \hbar \gamma_I H_0 I_z - \hbar \gamma_S H_0 S_z + \mathcal{H}' \quad (2-1)$$

olur⁽¹⁵⁾. Parçacıklar H_0 sabit magnetik alanı içerisinde ve H_0 , z-ekseni doğrultusu boyunca seçilmiştir. $\mathcal{H}_M$ parçacıkların hareketinin Hamiltonyen'idir ve spin operatörleri ile komütatiftir. Sonraki iki terim H_0 sabit magnetik alanı içindeki spinlerin Zeeman enerjileridir. $\mathcal{H}'$ bir tedirginme olarak düşünülen spin-spin etkileşme terimidir. Bütün açık hesaplamalar bir dipol-dipol etkileşmesi hali için yapılacaktır:

$$\mathcal{H}' = - (\hbar^2 \gamma_I \gamma_S / b^3) [3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S}] \quad (2-2)$$

Fakat bir diğer etkileşme tipi, örneğin, elektron - çiftlenimli $\vec{A} \cdot \vec{S}$ etkileşmesi için de aynı yoldan yapılabilir.

Yalnız 1/2 değerli spinleri düşüneceğiz. Yani kuadrapol etkileşme yoktur. Daha

büyük değerli spinler için hesaplar daha karmaşıktır.

2. Geçiş Olasılıkları

Tedirginmemiş Hamiltonyen'in E_i ve E_j enerjilerine karşı gelen öz durumları $|m_i\rangle$ ve $|m_j\rangle$ ise bu iki durum arasında birinci mertebeden birim zaman başına geçiş olasılığı

$$\omega_{ij} = (E_j - E_i) / \hbar$$

olmak üzere

$$\omega_{ij} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle m_j | \mathcal{H}'(t') | m_i \rangle e^{-i\omega_{ij}t'} dt' \right|^2 \quad (2-3)$$

ile verilir. Rastgele dalgalanan bir $\mathcal{H}'(t)$ tedirginme Hamiltonyen'i hali için bu integral Abragam ve Pound tarafından hesaplanmıştır ⁽¹⁶⁾. Sıvı ve gazlarda olduğu gibi dalgalanmalar hızlı olursa bu geçiş olasılığı zamandan bağımsızdır.

$$I_z |+\rangle = + \frac{1}{2} |+\rangle$$

$$I_z |-\rangle = - \frac{1}{2} |-\rangle$$

$$S_z |+\rangle = + \frac{1}{2} |+\rangle$$

$$S_z |-\rangle = - \frac{1}{2} |-\rangle$$

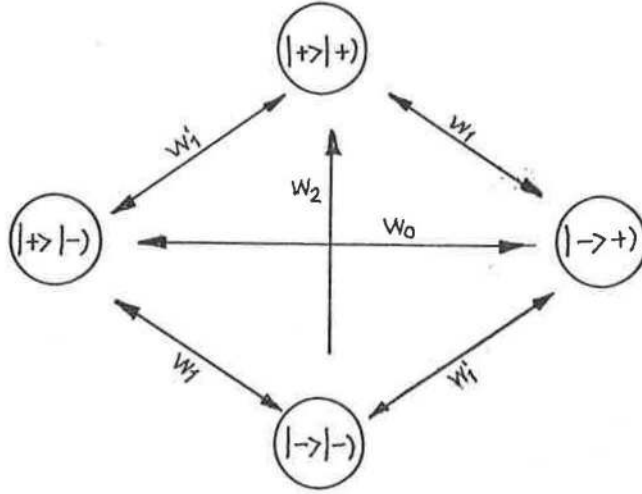
(2-4)

bağıntıları ile spinlerin dört öz durumunu tanımlayacağız. Öyle ki bir çift spinin tedirginmemiş dört öz durumu $|+\rangle |+\rangle$, $|+\rangle |-\rangle$, $|-\rangle |+\rangle$, $|-\rangle |-\rangle$ ve bunlara karşılık gelen nüfuslar N_{++} , N_{+-} , N_{-+} ve N_{--} dir.

Bu dört durum arasında ω_0 , ω_1 , ω_1' ve ω_2 birim zaman başına geçiş olasılıkları - ki onları magnetik momentin boyuna bileşeninin hareketini tartışmada kullanacağız -

Şekil 2-1. (A) da gösterilmiştir.

Magnetik momentin enine bileşenlerinin hareket denklemleri I_x (veya I_y) ve S_x (veya S_y) operatörlerini içerir.



Şekil 2-1.(A) Spin operatörlerinin boyuna bileşenlerinin öz durumları arasında geçiş olasılıkları.

Böylece Denk. (2-4) benzer şekilde spinlerin dört öz durumunu tanımlarız:

$$I_x |\alpha\rangle = + \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

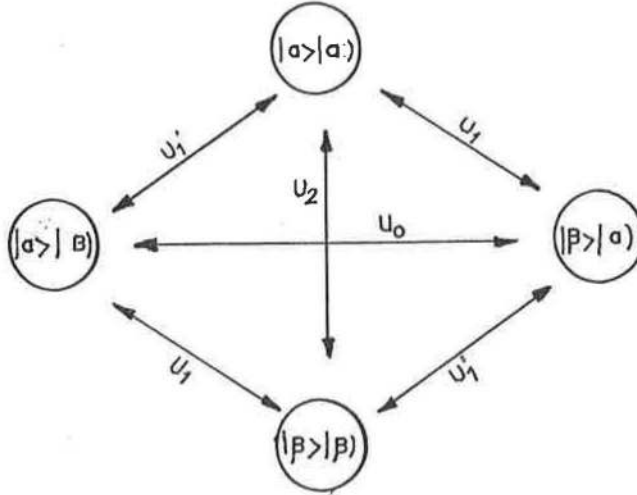
$$I_x |\beta\rangle = - \frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$S_x |\alpha\rangle = + \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

$$S_x |\beta\rangle = - \frac{1}{2} |\beta\rangle$$

Bir çift spinin $|\alpha\rangle|\alpha\rangle$, $|\alpha\rangle|\beta\rangle$, $|\beta\rangle|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle|\beta\rangle$ dört öz durumu, enerjinin öz durumları değildir. Bununla beraber bu dört durum ortogonaldır ve bu nedenle

$N_{\alpha\alpha}$, $N_{\alpha\beta}$, $N_{\beta\alpha}$, $N_{\beta\beta}$, nüfusları Şekil. 2-1. (B) de gösterilmiş olan birim zamandaki U_0 , U_1 , U_1' ve U_2 geçiş olasılıkları hakkında konuşmak hâlâ anlamlıdır.



Şekil. 2-1(B) Spin operatörlerinin enine bileşenlerinin öz durumları arasında geçiş olasılıkları.

Geçiş olasılıklarını hesaplamak için aşağıdaki gibi bir yol izleyeceğiz:

Enerjinin öz durumları olmayan $|a\rangle$ ve $|b\rangle$ gibi iki ortogonal durum gözönüne alalım. Bunlar daima enerjinin özvektörleri cinsinden açılabilir.

$$|a\rangle = \sum_i a_i |m_i\rangle \quad (2-5)$$

$$|b\rangle = \sum_j b_j |m_j\rangle$$

Örneğin, bizimki gibi 1/2 spinli hal için

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle + |-\rangle]$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\rangle - |-\rangle] \quad (2-5')$$

yazılır. Denk. (2-5) açılımını ve $\langle a | b \rangle = 0$ gerçeğini kullanarak Denk. (2-3) bağıntısını genelleştiren bir formül elde ederiz. $|a\rangle$ ve $|b\rangle$ durumları arasında birim zaman başına geçiş olasılığı

$$U_{ab} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \sum_{ij} \langle m_j | \mathcal{H}'(t') | m_i \rangle a_i b_j e^{-i\omega_{ij}t'} dt' \right|^2$$

dir. Bu integral Abragam ve Pound⁽¹⁶⁾. un kullandığı teknikle hesaplanabilir ve hızlı hareket halinde zamandan bağımsız olduğu gösterilebilir.

3. Magnetik Momentin Hareket Denklemleri

ω' ların tanımından

$$\begin{aligned} \frac{dN_{++}}{dt} = & -(\omega_1 + \omega'_1 + \omega_2) N_{++} + \omega'_1 N_{+-} \\ & + \omega_1 N_{-+} + \omega_2 N_{--} + \text{sabit} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{+-}}{dt} = & \omega'_1 N_{++} - (\omega_0 + \omega_1 + \omega'_1) N_{+-} \\ & + \omega_0 N_{-+} + \omega_1 N_{--} + \text{sabit} \end{aligned}$$

(2-6)

$$\begin{aligned} \frac{dN_{-+}}{dt} = & \omega_1 N_{++} + \omega_0 N_{+-} - (\omega_0 + \omega_1 + \omega'_1) N_{-+} \\ & + \omega'_1 N_{--} + \text{sabit} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{--}}{dt} = & \omega_2 N_{++} + \omega_1 N_{+-} + \omega'_1 N_{-+} \\ & + (\omega_1 + \omega'_1 + \omega_2) N_{--} + \text{sabit} \end{aligned}$$

yazılır. Sabitler, sıcaklık dengesindeki sistem gözönüne alınarak uygun Boltzmann çarpanının konması ile hesaplanabilir ve relaksasyon zamanlarının hesabında önemli değildirler.

Deneyssel olarak gözlenebilen nicelikler, $\bar{I}_z$ ve $\bar{S}_z$ makroskopik magnetik momentleridir. Bunlar sahip oldukları farklı Larmor frekansları ile ayırdedilebilirler ve

$$\begin{aligned} (N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) &= K \bar{I}_z \\ (N_{++} + N_{--}) - (N_{+-} + N_{-+}) &= K \bar{S}_z \end{aligned} \quad (2-7)$$

ile orantılıdırlar. Denk. (2-7) değerlerini Denk. (2-6) da yerine koymakla

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{I}_z}{dt} &= -(\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) \bar{I}_z - (\omega_2 - \omega_0) \bar{S}_z + \text{sabit} \\ \frac{d\bar{S}_z}{dt} &= -(\omega_2 - \omega_0) \bar{I}_z - (\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) \bar{S}_z + \text{sabit} \end{aligned} \quad (2-8)$$

elde edilir. I_x ve S_x enine bileşenler için de benzer hesaplamalar yapılarak aşağıdaki denklemler takımı elde edilir:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{I}_x}{dt} &= -(\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) (\bar{I}_x - I_0) - (\omega_2 - \omega_0) (\bar{S}_x - S_0) \\ \frac{d\bar{S}_x}{dt} &= -(\omega_2 - \omega_0) (\bar{I}_x - I_0) - (\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) (\bar{S}_x - S_0) \\ \frac{d\bar{I}_x}{dt} &= -(\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) \bar{I}_x - (\omega_2 - \omega_0) \bar{S}_x \\ \frac{d\bar{S}_x}{dt} &= -(\omega_2 - \omega_0) \bar{I}_x + (\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) \bar{S}_x \end{aligned} \quad (2-10)$$

I_0 ve S_0 , $\vec{I}$ ve $\vec{S}$ spinlerinin magnetik momentlerinin denge değerleridir ve Denk.(2-8) deki sabitlerin değerlerini açık hale getirir. Bu denklemler genelde gözlenebilir niceliklerin bozunumunun basit bir üstel olmadıklarını, fakat daha çok iki üstelin lineer bir kombinezonu olduğunu gösterir. Basit üstel bozunum veren iki durum vardır:

(a) $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ spinleri aynı ($\gamma_I = \gamma_S$ anlamında) ise o zaman yalnız gözlenebilir

nicelikler $\bar{I}_x + \bar{S}_x$ ve $\bar{I}_z + \bar{S}_z$ dir. Tanımdan $\omega_1 = \omega_1^I$ ve $U_1 = U_1^I$ olur. Böylece iki gözlenebilir niceliğin hareket denklemi

$$\frac{d}{dt} (\bar{I}_z + \bar{S}_z) = -2 (\omega_1 + \omega_2) (\bar{I}_z + \bar{S}_z - I_0 - S_0) \quad (2-11)$$

$$\frac{d}{dt} (\bar{I}_x + \bar{S}_x) = -2 (U_1 + U_2) (\bar{I}_x + \bar{S}_x)$$

olur. Bu denklemlerden basitçe görülebileceği gibi $\bar{I}_z + \bar{S}_z$ ve $\bar{I}_x + \bar{S}_x$ gözlenebilir niceliklerinin bozunmaları,

$$\frac{1}{T_1} = 2 (\omega_1 + \omega_2) \quad (2-12)$$

$$\frac{1}{T_2} = 2 (U_1 + U_2)$$

relaksasyon zamanları ile üstel bozunma şeklindedir.

(b) Üstel bozunum veren ikinci bir örnek, çekirdeklerin bir paramagnetik çözeltide relaksasyona uğramalarıdır. Bir paramagnetik iyonun $\vec{S}$ elektron spinini ile çiftlendiğinde, $\vec{I}$ gibi bir çekirdek spininin relaksasyonu, hemen hemen tamamıyla $\mathcal{H}'$ dipol-dipol etkileşmesinin sonucu olacaktır. Öte yandan bu $\mathcal{H}'$ etkileşmesi $\vec{S}$ elektron spinini için ihmal edilebilir bir relaksasyon sürecidir. Öyle ki çekirdek magnetik momentini gözlediğimiz zaman ölçeğinde $\bar{S}_x = 0$ ve $\bar{S}_z = S_0$ olduğunu düşünebiliriz. 0 zaman Denk.(2-9) ve Denk. (2-10) dan $\vec{I}$ çekirdek spinlerinin

$$\frac{1}{T_1} = \omega_0 + 2 \omega_1 + \omega_2 \quad (2-13)$$

$$\frac{1}{T_2} = U_0 + 2U_1 + U_2$$

relaksasyon zamanları ile basitçe üstel olarak bozundukları görülür.

4. Geçiş Olasılıklarının Hesaplanması

$\mathcal{H}'$ tedirginme Hamiltonyen'inin Denk.(2-2) de verilen dipol-dipol etkileşmesi hâ-
li için geçiş olasılıklarını kesim 2 de verildi gibi hesaplayacağız. Bu tedirginme
Hamiltonyen'i

$$\begin{aligned} F_0(t) &= k[1 - 3 \cos^2 \theta(t)] \\ F_1(t) &= -\frac{3}{2} k \sin \theta(t) \cos \theta(t) e^{i\varphi(t)} \\ F_2(t) &= -\frac{3}{4} k \sin^2 \theta(t) e^{2i\varphi(t)} \\ k &= \hbar^2 \gamma_I \gamma_S / b^3 \end{aligned} \quad (2-14)$$

olmak üzere

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= [I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+)] F_0 + [I_+ S_z + I_z S_+] F_1 \\ &\quad + [I_- S_z + I_z S_-] F_1^* + I_+ S_+ F_2 + I_- S_- F_2^* \end{aligned} \quad (2-15)$$

şeklinde yazılır⁽¹⁷⁾. Aışıldığı şekliyle

$$\langle F(t) F^*(t+\tau) \rangle = \langle |F(0)|^2 \rangle e^{-|\tau|/\tau_c}$$

olduğunu varsayacağız. Braketler bütün çiftler arasında ortalama demektir.

Bu bağıntının kullanılmasıyla

$$\langle F_0^2 \rangle = \frac{4}{5} k^2$$

$$\langle |F_1|^2 \rangle = \frac{3}{10} k^2$$

$$\langle |F_2|^2 \rangle = \frac{3}{10} k^2$$

bulunur⁽¹⁷⁾.

Şimdi bundan evvelki kesimde kullanılan geçiş olasılıklarını hesaplayabiliriz.

Denk.(2-3)

$$\begin{aligned}
w_0 &= \frac{1}{th^2} \left| \int_0^t \frac{1}{4} F_0(t') e^{-i(\omega_I - \omega_S)t'} dt' \right|^2 \\
w_1 &= \frac{1}{th^2} \left| \int_0^t \frac{1}{2} F_1(t') e^{-i\omega_I t'} dt' \right|^2 \\
w_1' &= \frac{1}{th^2} \left| \int_0^t F_1(t') e^{-i\omega_S t'} dt' \right|^2 \\
w_2 &= \frac{1}{th^2} \left| \int_0^t \frac{1}{2} F_2(t') e^{-i(\omega_I + \omega_S)t'} dt' \right|^2
\end{aligned} \tag{2-16}$$

verir.

(2-5') açılımının kullanılmasıyla Denk.(2-6)

$$\begin{aligned}
U_0 &= \frac{1}{th^2} \left| \frac{1}{4} \int_0^t \left\{ \left(1 - \frac{1}{4} \left[e^{-i(\omega_I - \omega_S)t'} + e^{i(\omega_I - \omega_S)t'} \right] \right) F_0(t') \right. \right. \\
&\quad - \left(e^{-i\omega_I t'} - e^{-i\omega_S t'} \right) F_1(t') + \left(e^{i\omega_I t'} - e^{i\omega_S t'} \right) F_1^*(t') \\
&\quad \left. \left. - e^{-i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2(t') - e^{i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2^*(t') \right\} dt' \right|^2 \\
U_1 &= \frac{1}{th^2} \left| \frac{1}{4} \int_0^t \left\{ \frac{1}{4} \left(e^{-i(\omega_I - \omega_S)t'} - e^{i(\omega_I - \omega_S)t'} \right) F_0(t') \right. \right. \\
&\quad + e^{-i\omega_S t'} F_1(t') + e^{i\omega_S t'} F_1^*(t') - e^{-i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2(t') \\
&\quad \left. \left. + e^{i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2^*(t') \right\} dt' \right|^2 \tag{2-17} \\
U_2 &= \frac{1}{th^2} \left| \frac{1}{4} \int_0^t \left\{ \left(1 + \frac{1}{4} \left[e^{-i(\omega_I - \omega_S)t'} + e^{i(\omega_I - \omega_S)t'} \right] \right) F_0(t') \right. \right. \\
&\quad + \left(e^{-i\omega_I t'} + e^{-i\omega_S t'} \right) F_1(t') - \left(e^{i\omega_I t'} + e^{i\omega_S t'} \right) F_1^*(t') \\
&\quad \left. \left. + e^{-i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2(t') + e^{i(\omega_I + \omega_S)t'} F_2^*(t') \right\} dt' \right|^2
\end{aligned}$$

verir. U_1' , w_I ve w_S' nin yerdeğiştirmesi ile U_1 den elde edilir.

Görülüyor ki, integrasyon işlemini yapmadan önce $\omega_I = \omega_S$ ve $\omega_I \neq \omega_S$ durumlarını ayırmamız gerekmektedir. Hareketin $\tau_c \omega \ll 1$ ve $\tau_c U \ll 1$ olacak şekilde hızlı olduğunu varsayacağız.

(a) Benzer Spin Çiftleri:

Burada $\omega_I = \omega_S = \omega$ olduğundan Denk.(2-16) ve Denk. (2-17)

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \langle F_0^2 \rangle \\ \omega_1 = \omega_1' &= \frac{\tau_c}{2\hbar^2} \langle |F_1|^2 \rangle \frac{1}{1+\omega^2 \tau_c^2} \\ \omega_2 &= \frac{2 \tau_c}{\hbar^2} \langle |F_2|^2 \rangle \frac{1}{1+4\omega^2 \tau_c^2} \\ U_0 &= \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \frac{\langle F_0^2 \rangle}{4} + \langle |F_2|^2 \rangle \frac{2}{1+4\omega^2 \tau_c^2}\end{aligned} \quad (2-18)$$

$$\begin{aligned}U_1 = U_1' &= \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left[\langle |F_1|^2 \rangle \frac{2}{1+\omega^2 \tau_c^2} + \langle |F_2|^2 \rangle \frac{2}{1+4\omega^2 \tau_c^2} \right] \\ U_2 &= \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left[\frac{9}{4} \langle F_0^2 \rangle + \langle |F_1|^2 \rangle \frac{8}{1+\omega^2 \tau_c^2} \right. \\ &\quad \left. + \langle |F_2|^2 \rangle \frac{2}{1+4\omega^2 \tau_c^2} \right]\end{aligned} \quad (2-19)$$

şeklini alır. Bu değerler Denk.(2-12) de yerine yazılırsa

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &= \frac{6}{20} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{b^6} \left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1+\omega^2 \tau_c^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{3}{20} \cdot \frac{\hbar^2 \gamma^4}{b^6} \left[3 \tau_c + \frac{5 \tau_c}{1+\omega^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1+4\omega^2 \tau_c^2} \right]\end{aligned} \quad (2-20)$$

relaksasyon zamanları elde edilir. Bu sonuçlar Kubo ve Tomita tarafından bulunan değerlere özdeştir⁽¹⁸⁾.

Aşırı daralma koşulunda ($\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$), $T_1 = T_2$ olduğu görülür:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \left(\frac{\hbar^2 \gamma^4}{b^6} \right) \tau_c \quad (2-21)$$

(b) Benzer Olmayan Spin Çiftleri :

ω 'lar

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \langle F_0^2 \rangle \frac{1}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \\ \omega_1 &= \frac{\tau_c}{2\hbar^2} \langle |F_1|^2 \rangle \frac{1}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} \\ \omega_1' &= \frac{\tau_c}{2\hbar^2} \langle |F_1|^2 \rangle \frac{1}{1+\omega_S^2 \tau_c^2} \\ \omega_2 &= \frac{2\tau_c}{\hbar^2} \langle |F_2|^2 \rangle \frac{1}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \end{aligned} \quad (2-22)$$

şeklinde genelleştirilir.

ω 'ların hesaplanmasında $|\omega_I - \omega_S| \gg 1/T$ olduğunu kabul edersek, öyle ki;

$$\frac{1}{T} \frac{1}{\hbar^2} \int_0^T \int_0^T F^*(t') e^{-i\omega_I t'} F(t') e^{i\omega_S t'} dt' dt''$$

formundaki herhangi bir integral T gözleminin ($1/T$, ω 'ların büyüklüğünün mertebesi-
dir) herhangi bir makroskopik zamanı için ortalama alır ve böylece

$$\begin{aligned}
U_0 = U_2 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left\{ \left[1 + \frac{1}{8} \frac{1}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] < F_0^2 > \right. \\
+ \left[\frac{2}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{2}{1+\omega_S^2 \tau_c^2} \right] < |F_1|^2 > \\
+ \left. \frac{2}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} < |F_2|^2 > \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_1 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left\{ \frac{1}{8} \frac{1}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} < F_0^2 > \right. \\
+ \frac{2}{1+\omega_S^2 \tau_c^2} < |F_1|^2 > + \left. \frac{2}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} < |F_2|^2 > \right\}
\end{aligned} \quad (2-23)$$

$$\begin{aligned}
U'_1 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left\{ \frac{1}{8} \frac{1}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} < F_0^2 > \right. \\
+ \frac{2}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} < |F_1|^2 > + \left. \frac{2}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} < |F_2|^2 > \right\}
\end{aligned}$$

elde ederiz.

Aşırı daralma koşulunda ($\omega_I^2 \tau_c^2 \ll 1$ ve $\omega_S^2 \tau_c^2 \ll 1$) yukarıdaki formüller

$$\delta = \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \tau_c / b^6$$

olmak üzere

$$\omega_0 = \frac{1}{10} \delta$$

$$\omega_1 = \omega'_1 = (3/20) \delta \quad (2-24)$$

$$\omega_2 = \frac{3}{5} \delta$$

$$U_0 = U_2 = 27/80$$

(2-25)

$$U_1 = U'_1 = 13/80$$

şeklinde basitleştirilir.

(c) Paramagnetik Çözeltideki Çekirdeklerin Relaksasyonu

Denk.(2-22) ve Denk.(2-23) değerleri Denk.(2-13) de yerine yazılırsa

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{10b^6} \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\tau_c}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2}{20b^6} \left[4 \tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \right. \\ &\quad + \frac{3 \tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{6 \tau_c}{1+\omega_S^2 \tau_c^2} \\ &\quad \left. + \frac{6 \tau_c}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (2-26)$$

elde edilir.

Umulduğu gibi aşırı daralma koşulunda $T_1 = T_2$ olur ve

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = (\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 / b^6) \tau_c \quad (2-27)$$

yazılır.

BÖLÜM 3

METOD VE MATERYAL

3.1. JNM - FX60Q FT-NMR Spektrometresi

JNM-FX 60Q sırasıyla 15,00 MHz ve 59,75 MHz de karbon - 13 (^{13}C) ve proton (^1H) rezonanslarını gözleme yeteneğine sahip bir yüksek çözömlü FT-NMR sistemidir (19). Spektrometre bilgisayar kontrollü olup kullanılan bilgisayar 16K kapasiteli Texas Instrument Co., model JEC-980B'dir. Sistemde en son Fourier Transform NMR tekniği, Digital Quadrature Dedection (DQD) yöntemi kullanılmaktadır. Böylece bu tür ticari aletlerde geçerli olan en yüksek duyarlılık garanti edilmektedir.

JEOL firmasının diğer FX-serili modellerinde olduğu gibi bu sistemde de LPCS (Light Pen Control System) kullanılmaktadır. Böylelikle işlem oldukça basit ve hızlıdır. Elde edilen sonuç hayli güvenilirdir. Bundan başka yeni geliştirilen bir program (Auto Stacking Program) ın kullanılmasıyla farklı türdeki deneylerin seri ölçümleri operatörün katılımı en az düzeye indirilerek otomatik olarak yapılabilmektedir.

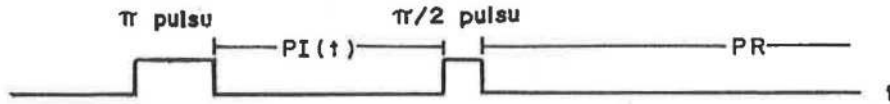
FX-60Q spektrometresi standart Ünite şeklinde bir $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ ikili başlık taşımaktadır. İncelenen örneği değiştirmeden ^1H ve ^{13}C rezonanslarını düğmeyi bir konumdan diğer konuma çevirmek suretiyle hızlı bir şekilde gözlemek olanağı vardır.

Kısacası, çeşitli uygulama alanlarındaki araştırmalarda olduğu gibi kaba analizler için de FX-60Q'nün her yönüyle elverişli bir cihaz olduğu söylenebilir.

3.2. Spin-Örgü Relaksasyon Zamanlarının Ölçümü

Çalışmamızda spin-örgü relaksasyon zamanlarını ölçmek için IR (Inversion Recovery) metodu kullanılmıştır.

Metodun esası, örneğe arka arkaya π - t - $\pi/2$ puls adımlarının uygulanması ve bu işlem sırasında makroskopik mıknatıslanma vektörünün davranışının incelenmesinden ibarettir. Puls adımları Şekil 3-1 de şematik olarak gösterilmiştir ⁽¹⁹⁾. Bu koşullarda ^1H için π - puls genişliği zaman cinsinden 72 mikrosaniye ve $\pi/2$



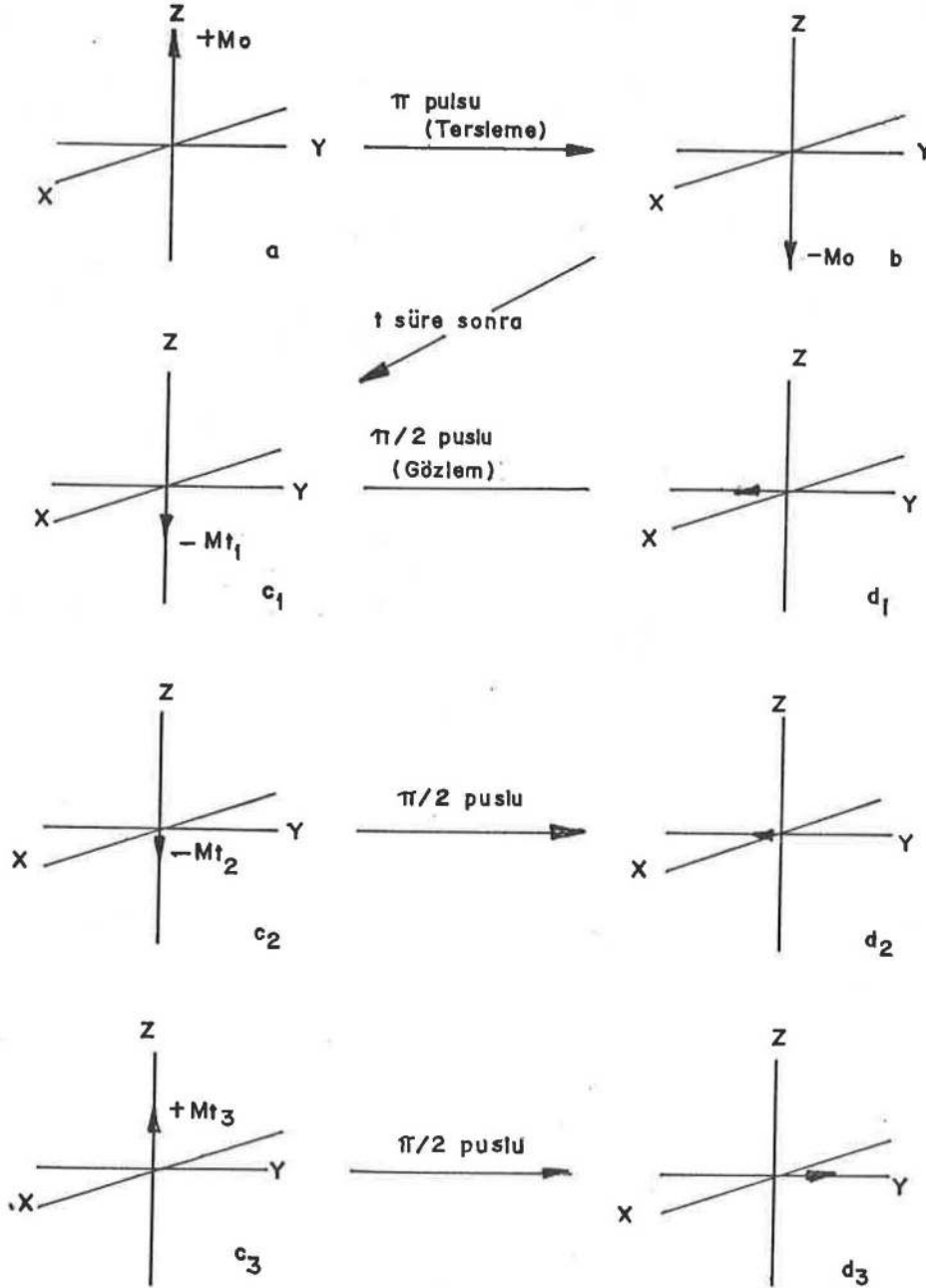
Şekil.3-1. Puls adımı.

- puls genişliği 36 mikrosaniye olarak seçilmiştir. PI (Puls Interval) parametresi, iki puls arasında saniye olarak geçen süredir. Bu süreyi istediğimiz gibi seçebiliriz. PR (Puls Repetition time) parametresi, π - t - $\pi/2$ puls adımlarını tekrarlama süresidir. Bu süreyi, sistemin tekrar termik denge durumuna gelmesine yetecek kadar uzun seçmek gerekmektedir.

Inversion recovery metodunun uygulanması sırasında M magnetizasyon vektörünün davranışı Şekil 3-2 de gösterilmiştir.

Termal denge durumunda makroskopik mıknatıslanma vektörü, H_0 sabit magnetik alan doğrultusunda olup değeri $+M_0$ olsun (a). π pulsunun termal dengedeki (M_0) magneti-

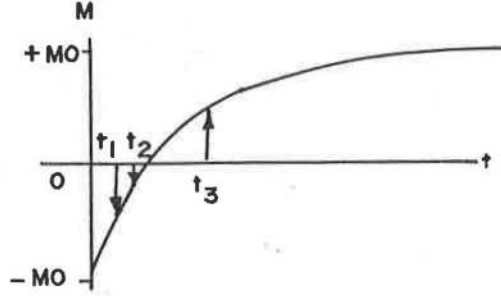
zasyonuna uygulanması onu $-M_0$ 'a dönüştürür (b). Irradyasyon alanı kaldırıldıktan sonra mikhatıslanma vektörü tekrar H_0 doğrultusuna dönmeye çalışacaktır. $t=t_1$ zaman



Şekil 3-2. İnversion recovery metoduna göre (M) magnetizasyon vektörünün davranışı.

geçtikten sonra magnetizasyon vektörü $-Mt_1$ olur (C_1). Bu noktada $\pi/2$ pulsu uygulamak suretiyle magnetizasyon X,y düzlemine döndürülür ve d_1 sinyali olarak gözlenir. Aynı

işlem $t_1 < t_2 < t_3 \dots < 5T_1$ koşullarına uyan çeşitli PI puls aralıkları için tekrarlanırsa $C_1, C_2, C_3 \dots$ magnetizasyon vektörleri ya da $d_1, d_2, d_3 \dots$ sinyalleri gözlenir. $C_1, C_2, C_3 \dots$ t zaman aralığı cinsinden çizilirse Şekil 3-3 elde edilir.



Şekil.3-3. Gözlenen sinyalin zamana bağlılık eğrisi.

t puls aralığına karşı gelen magnetizasyon vektörü

$$M_t = M_0 [1 - 2 \exp (-t/T_1)] \quad (3-1)$$

ile ifade edilir. Burada T_1 spin-örgü relaksasyon zamanıdır. Magnetizasyon vektörleri $\pi/2$ pulsu uygulanarak X-y düzlemine döndürüldüğünde öncelikle FID (Free Induction Decay) gözlenir. Bu, mıknatıslanmanın şiddetinin zamana göre değişimidir. Bu sinyal Fourier Transformuna tabi tutularak zamana bağlılıktan frekansa bağlılığa dönüştürülür ve sinyal frekans ölçeğinde gözlenir.

Bir puls adımı uygulandıktan sonra ikinci adımı uygulanmadan önce sistemin tekrar termal dengeye gelmesi için yeteri kadar beklemek gerekir. Bu süre, sistemin T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı ile yakından ilişkilidir. Yapılan hesaplar, eğer PR (Puls Repetition) parametresi spin-örgü relaksasyon zamanının 5 katı civarında seçilirse $M(t) = 0,99 M_0$ olmaktadır. Deneylerimizde bu noktaya dikkat edilerek deneysel parametreler seçilmiştir.

Yukarıda açıklanan yöntemle elde edilen bir spektrum örneği Şekil 3-4 de görül-

FX
CHART NO.
SAMPLE ASFALTEN

SOLVENT CS₂ TURE 10
CONCENTRATION %30
REFERENCE
TEMPERATURE -30 °

NUCLEUS
OBS. ¹H
LOCK D F
IRR. ¹H

OFFSET
OBS - 47.80
IRR - 52,2000
PULSE SINGLE
WIDTH 36 μs
INTERVAL 1,0000
REPETITION 3,0000

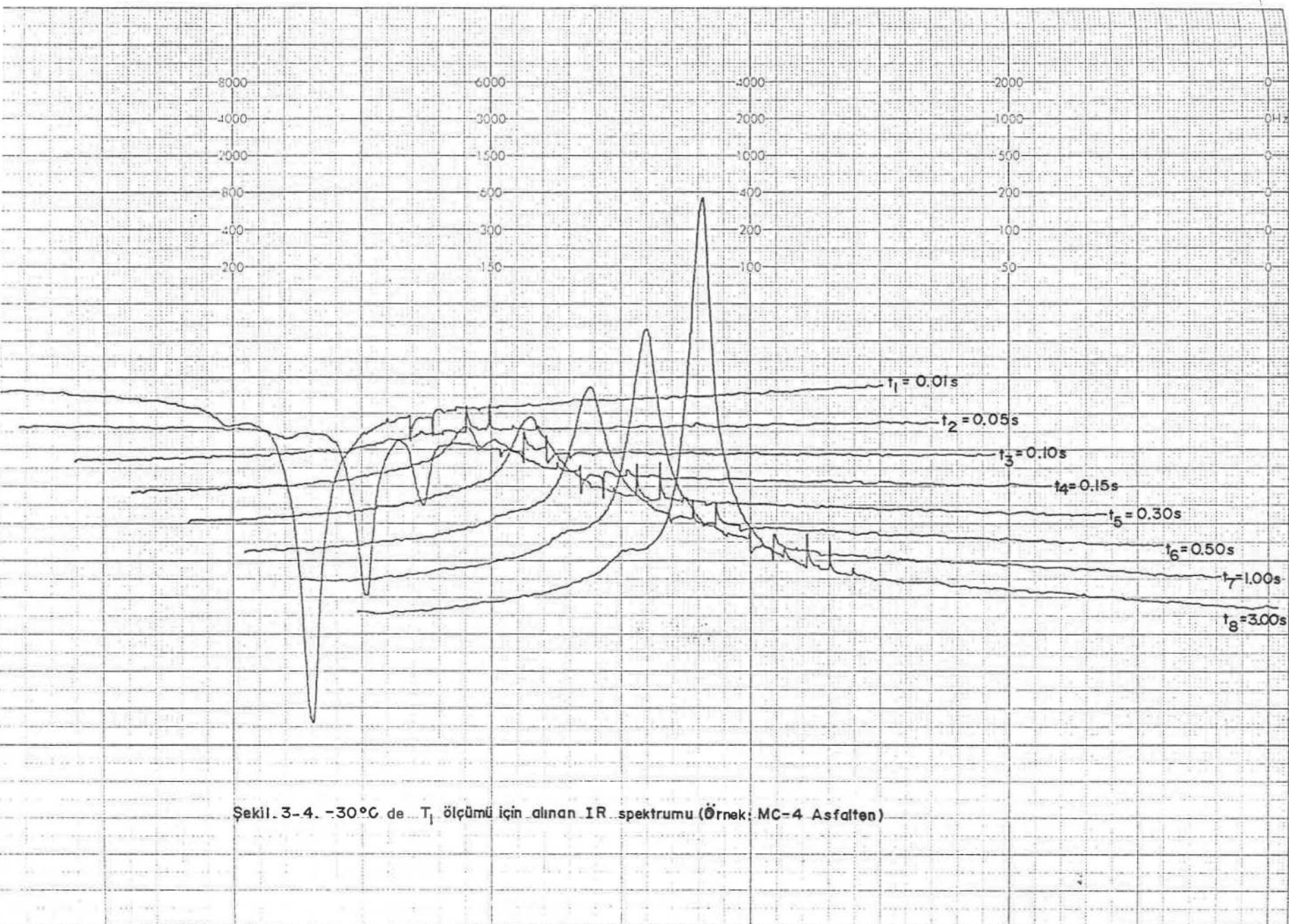
DATA POINTS 8192
WINDOW 27
NO. OF PULSES 1

SPECTRAL WIDTH 4000
RF GAIN 10 x 3
AMPLITUDE

DECOUPLING
CW NOISE
HOMO HETERO
POWER 63

LOCK
RF LEVEL L-M
RF GAIN
AMPLITUDE 19 x 3

DATE 25.6.1
OPERATOR Z.GÜLS
REMARKS



Şekil.3-4. -30°C de T₁ ölçümü için alınan IR spektrumu (Örnek: MC-4 Asfalt)

mektedir. t puls aralıkları, 8 nokta elde edilecek şekilde seçilmiş olup değerleri saniye cinsinden şunlardır: $t_1=0,01$ S, $t_2=0,05$ S, $t_3=0,10$ S, $t_4=0,15$ S, $t_5=0,30$ S, $t_6=0,50$ S, $t_7=1,00$ S ve $t_8=3,00$ S.

Şekilden de görüleceği gibi pulsundan $t_1=0,01$ saniye sonra magnetizasyon vektörü hemen hemen tamamen terslenmiştir. Zaman geçtikçe yukarıya yönelen magnetik moment sayısı artmakta ve $t_8=3$ saniye sonra tamamen H_0 statik magnetik alan doğrultusuna yönelmektedirler. (3-1) denkleminde iki tarafın tabii logaritması alınırse elde edilecek ifade t 'nin çizgisel bir fonksiyonu olup bu doğrunun eğiminden T_1 spin-örgü relaksasyon zamanının hesaplanabilmesi mümkün olabilmektedir. Özel Auto Stacking Bilgisayar programı vasıtasıyla, veriler uygun seçilmişse bu doğru, otomatik olarak ossilaskop ekranında en küçük kareler metoduna göre çizilmekte ve doğrunun eğiminden hesaplanan T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı saniye cinsinden otomatik olarak ekranın köşesinde okunmaktadır. Ayrıca, spektrumda birden fazla pik varsa her pike ait relaksasyon zamanlarını ayrı ayrı okumak mümkün olmaktadır. Piklere ait kimyasal kayma değerleri de ppm cinsinden yine ekranda yazılmaktadır. İstenirse tüm bu sayısal değerler, bir komutla otomatik olarak yazdırılabilmektedir (Tablo 3-1).

Tablo 3-1. Spin-örgü relaksasyon zamanı ölçümünde kullanılan deneysel parametreler.

1	3 6	μ S
2	7 2	μ S
3	1 . 0 0 0 0	S
4	3 . 0 0 0 0	S
5	1	
6	0	
10	8 1 9 2	
11	1	
12	0	
13	2 0 0	μ S
14	5 0 0 0	Hz
15	2 5 0 0	Hz
16	0 . 8 1 9 2	S
17	8 1 9 2	
18	1	
30	1	
31	1	
32	1	
33	1 5	
40	0	
41	0	
42	0	
43	3 2 7 6 7	
44	3 2 7 6 7	
51	4 0	
60	5 9 . 7 5	M Hz
61	4 7 . 8 0	K Hz
62	5 2 . 2 0 0 0	K Hz
63	0	
64	6 3	
65	0 . 0 0 0 0	PP M
66	1 6 0	
67	5 9 . 7 5	M Hz
70	1 0 0	S
71	8	
3		
3	. 0 0 0 0	S
0	. 0 1 0 0	S
0	. 0 5 0 0	S
0	. 1 0 0 0	S
0	. 1 5 0 0	S
0	. 3 0 0 0	S
0	. 5 0 0 0	S
1	. 0 0 0 0	S

Yandaki çizelgede gösterilen sayılardan önemli olanların anlamları:

1-90° puls genişliği (Normal spektrumda ve relaksasyon zamanının ölçümünde kullanılır).

2-180° puls genişliği (Yalnız T₁ ölçümlerinde kullanılır).

3- PI puls aralığı (Yalnız T₁ ölçümlerinde kullanılır).

4- PR puls tekrarlama zamanı

14- Gözlem frekansı band genişliği

60- Gözlem frekansı

67- Irradyasyon frekansı

3.3 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanıldığımız örnek, T.C. Karayolları 9. Bölge Müdürlüğü araştırma laboratuvarlarından alınan ve MC-4 simgesi ile ifade edilen bir asfalt türüdür. MC-4 asfaltı Raman bölgesi ham petrollerinden elde edilmiştir. Penetrasyon derecesi (77°F , 100 gr, 5 sn ve mm/10 cinsinden) 120-300 bölgesindedir ⁽²⁰⁾. Bir çeşit kıvamlılık derecesi olan penetrasyon, asfaltın yumuşaklığının veya sertliğinin ölçüsüdür. Çalışmalarımızda bu asfalt, asfaltten fraksiyonunun büyük ölçüde arttırılması amacıyla petrol eterinde çöktürülmüştür.

Asfaltın petrol eterinde çöktürülme işlemi aşağıdaki şekilde yapılmıştır: Asfalt, kendi hacminin 10 katı kadar hacımda benzen içinde çözdürülüp meydana gelen çözeltinin 10 katı kadar hacımda petrol eteri ilave edilmiş ve bu suretle çöktürülmeleri sağlanmıştır (Yani 1 birim asfalt, 10 birim benzen, 100 birim petrol eteri). Meydana gelen yeni çözelti süzgeç kağıdından geçirilmek suretiyle asfaltten fraksiyonu toplandı ve kurutuldu. Havanda dövülerek ince, koyu kahverengi bir toz elde edildi.

NMR örneklerinin hazırlanmasında, çözülmüş oksijenin etkisini yok etmek için çözeltideki havayı uzaklaştırmak temel bir işlemdir.

Örnek hazırlama işlemi aşağıdaki gibi yapılmıştır:

(a) Örnek tüpü kromik asit ile iyice yıkandı. Saf sudan geçirildi. Etüvde (110°C) kurutuldu ve 40°C 'a kadar yavaş yavaş soğutuldu.

(b) Çeşitli konsantrasyonlar için doğrulukla tartılmış asfaltten, örnek tüpü içine kondu ve üzerine konsantrasyona uygun CS_2 ilave edilerek çözdürüldü.

(c) Örnek tüpü, 10^{-4} Torr'a kadar boşaltabilen bir vakum sistemine rodajından bağlandı.

(d) Şimdi de çözelti dıştan sıvı azot yardımıyla donduruldu. Örnek tüpündeki havayı boşaltmak için vakum musluğu üç dakika açıldı ve sonra tekrar kapatıldı.

(e) Çözeltinin yeniden sıvı hale geçmesi için sıvı azot dolu termos uzaklaştırıldı. Bu sırada çözelti içinde kalmış olan hava kabarcıkları örnek tüpünün üst boşluğunda toplanır.

(f) (d) ve (e) işlemleri beş kez uygulandı ve en sonunda da (d) uygulandı.

(g) Örneği ayırmak için bir hamlaç aleviyle örnek tüpünün boğazı eritilerek kesildi ve kapatıldı.

Böylece hem oksijen uzaklaştırılmış oldu hem de deney sırasında buharlaşmadan doğabilecek konsantrasyon değişmesi önlenmiş oldu.

Düşük sıcaklıklarda çalışmak için örnek üzerine sıvı azot buharı gönderildi ve sıvı azot içeren Dewar kabının içindeki ısıtıcı direnç yardımı ile örneğin sıcaklığı kontrol edildi. Örneğin bulunduğu yerdeki sıcaklık, içinde saf su bulunan bir tüpün içerisine bir termistor daldırılarak ölçümden önce tesbit edildi ve bu sıcaklık kararlı hale geldikten sonra saf su içeren tüp alınarak yerine asıl örnek tüpü kondu. Her sıcaklık değişmesinde bu işlem tekrarlandı.

Konsantrasyonlar

$$\% = \frac{a}{a+b}$$

bağıntısına göre hesaplandı. Burada

a: Çözünenin ağırlığı

b: Çözücünün ağırlığı

ve

$$b = V \cdot d$$

dir.

Viskozluk ölçümleri

$$\eta_1 = \frac{\eta_2}{d_2 \cdot t_2} d_1 \cdot t_1 \quad (3-2)$$

bağıntısı kullanılarak Ostwald viskozimetresi ile ölçüldü. Burada (2) indisi CS_2 e, (1) indisi ise incelenen sıvıya ilişkindir. (3-2) bağıntısında η - viskozluk katsayısı, d -sıvı yoğunluğu, t ise sıvının akış süresidir. Temizlenerek kurutulmuş

Ostwald viskozimetresi, sıcaklığı 25, 30, 37 ve 42 °C'lara ayarlanan banyoya daldırılarak bu sıcaklıklarda CS₂ ve deneyde viskozluğu belirlenecek asfalten süspansiyonu örneğinin akma süreleri kronometre yardımıyla ölçüldü.

η_2 - CS₂ viskozluk katsayıları

$$\eta_2 = \frac{\eta_0}{d_0 \cdot t_0} d_2 \cdot t_2 \quad (3-3)$$

bağıntısı kullanılarak Ostwald viskozimetresi ile ölçüldü. Burada (0) indisi suya ilişkindir. Temizlenerek kurutulmuş Ostwald viskozimetre termostatının sıcaklığı 25, 30, 37 ve 42 °C lara ayarlanarak bu sıcaklıklarda CS₂ ve suyun akma süreleri kronometre ile ölçüldü. Suya ilişkin gerekli veriler CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55 th Edition, (1974-1975) CRC Press, NY, F 49 dan temin edildi.

Yoğunluklar ise

$$d = \frac{M_{\text{dolu}} - M_{\text{boş}}}{V} \quad (3-4)$$

bağıntısı kullanılarak piknometre ile ölçüldü. Bu bilgiler (3-2) bağıntısında yerine yazılarak asfalten süspansiyonu örneğimizin η_1 -viskozluk katsayıları hesaplandı.

Bu çalışmada çözücü olarak CS₂ kullanılmış olup tüm deneylerde 2 cc çözücü ve giderek artan oranlarda asfalten eklenmiştir.

Sıcaklık kontrolü için standart JEOL-NM-5471 sıcaklık kontrol cihazı kullanılmıştır. Ayrıca prob sıcaklığı bir iç termister-termometre ile kalibre edilmiştir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Spin-Örgü Relaksasyon Mekanizması

^1H spin-örgü relaksasyon mekanizmasını ve molekül hareketlerini araştırmak amacı ile asfaltın CS_2 içindeki süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının a) viskozluğa, b) sıcaklığa ve c) konsantrasyona bağlı olarak değişimi incelendi. Deneysel bulgular sırası ile Tablo 4-1, Tablo 4-2 ve Tablo 4-3 de verilmiştir.

t ($^{\circ}\text{C}$)	T_1 (sn)	η (poise)
25	0.3498	0.0277832
30	0.3606	0.0269729
37	0.4004	0.0231213
42	0.4289	0.0202989

Tablo 4-1. MC-4 Asfalt süspansiyonları için
 ^1H relaksasyon zamanları ve
viskozite değerleri.

$t (^{\circ}\text{C})$	$T_1 (\text{sn})$	$\text{Ln} \left(\frac{1}{T_1} \right) (\text{sn}^{-1})$	$1/T (^{\circ}\text{K}^{-1})$
16	0.2405	1.4250352	$3.4602076 \cdot 10^{-3}$
14	0.2386	1.4329668	$3.4843206 \cdot 10^{-3}$
9	0.2316	1.4627435	$3.5460993 \cdot 10^{-3}$
5.5	0.2228	1.5014808	$3.5906643 \cdot 10^{-3}$
0	0.2171	1.5273972	$3.6630037 \cdot 10^{-3}$
-6.75	0.2097	1.5620777	$3.7558685 \cdot 10^{-3}$
-15	0.1970	1.6245515	$3.8759690 \cdot 10^{-3}$
-23	0.1863	1.680397	$4.0000000 \cdot 10^{-3}$
-30	0.1786	1.7226066	$4.1152263 \cdot 10^{-3}$
-33	0.1736	1.7510015	$4.1666667 \cdot 10^{-3}$

Tablo 4-2. Asfaltten süspansiyonları için ^1H relaksasyon zamanları ve sıcaklık değerleri.

C (wt %)	T_1 (sn)
5	0.3439
8	0.3398
10	0.3350
12	0.3341
15	0.3282

Tablo 4-3. Asfaltan süspansiyonları için
 ^1H relaksasyon zamanları ve
 konsantrasyon değerleri.

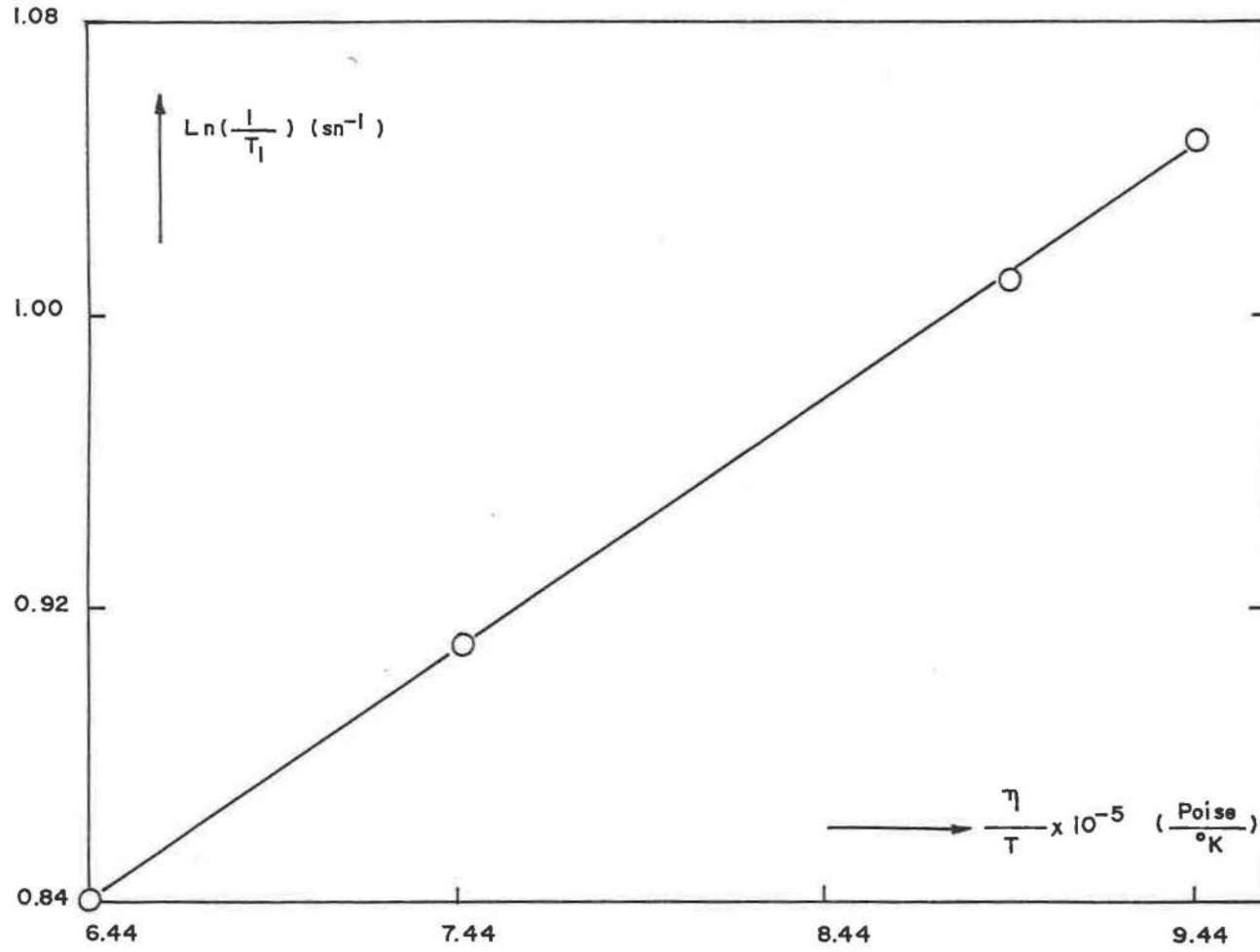
Değişim biçimleri ise grafik halinde Şekil 4-1, Şekil 4-2 ve Şekil 4-3 de gösterilmiştir.

(a) Spin-Örgü Relaksasyon Zamanının Sıcaklık ve Viskozluğa Göre Değişimi

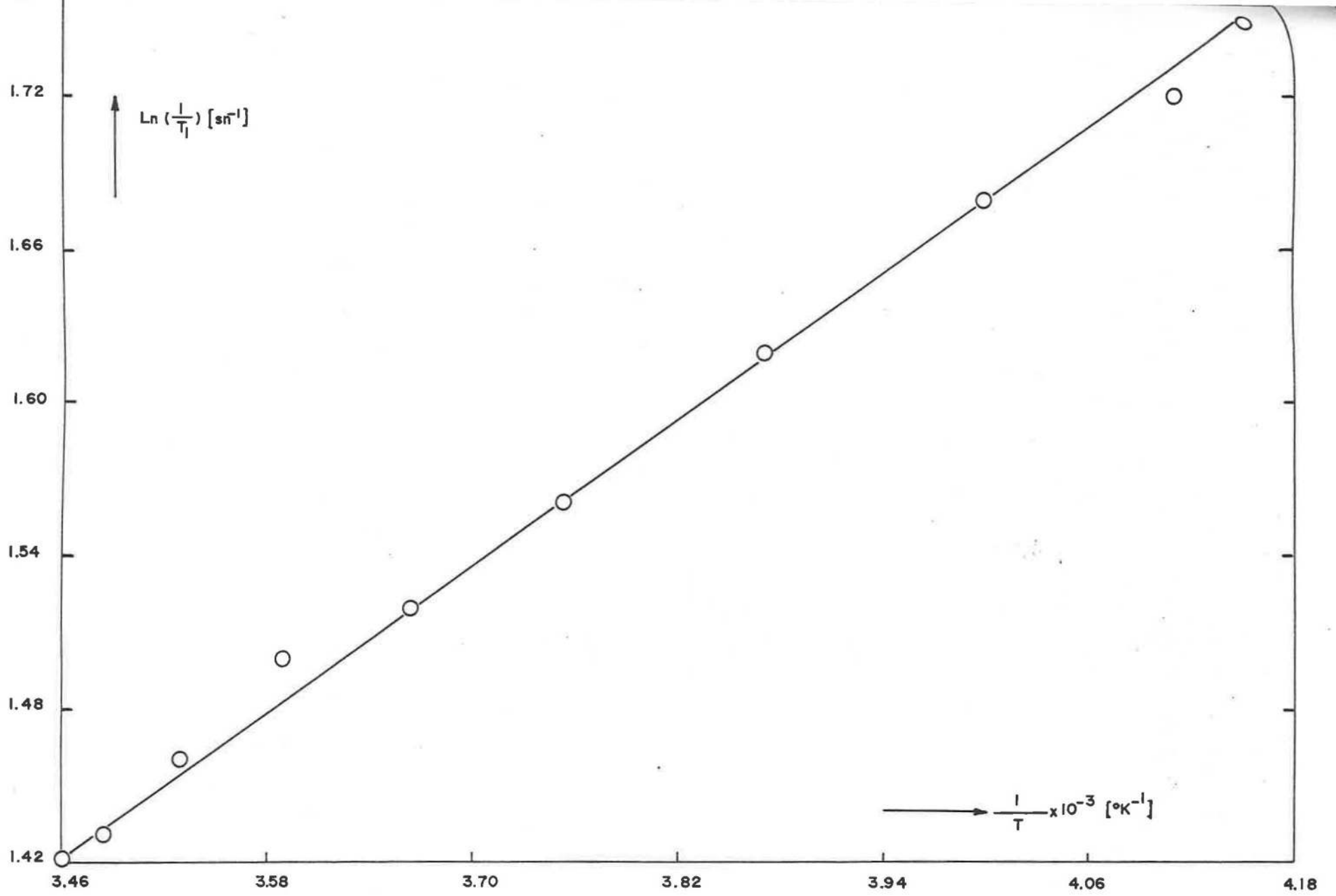
25 ve 42 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında her sıcaklıkta η viskozluğu ve T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı ölçüldü. T_1 spin-örgü relaksasyon zamanının viskozluk/mutlak sıcaklık (η/T) oranına göre çizgisel olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 4-1).

16 ve -33 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık bölgesinde ise T_1 'in sadece mutlak sıcaklığa göre değişimi incelendi. Örnek tüpünün üzerine sıvı azot buharı göndermek suretiyle sıfırın altında yaptığımız bu çalışmada daha alçak sıcaklıklara inmek imkân dahilinde olmakla birlikte örneğimizin donarak katı hale geçmesi nedeni ile daha alçak sıcaklıklarda çalışma yapılmadı. Şekil 4-2 den görüldüğü gibi $\ln T_1$ 'in mutlak sıcaklığın tersi ile değişme biçimi, yine doğrusaldır. Bu değişim biçimleri, 2. bölümdeki spin-örgü relaksasyon oranı ($1/T_1$) nın τ_c korelasyon zamanına bağlılığını temsil eden Denklem (2-27) yardımı ile açıklayabilir.

Literatürde, T_1 spin-örgü relaksasyon zamanının molekül hareketlerine, dolayısıyla



Şekil.4-1. Asfaltın süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının viskozite/mutlak sıcaklık oranına göre değişimi



Şekil 4-2. Asfaltan süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının sıcaklığa göre değişimi

sıcaklık ve viskozluğa göre değişimi hakkında gerek kuramsal ve gerekse deneysel olmak üzere pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan, BPP teorisi olarak da adlandırılan ve Bloembergen, Purcell ve Pound tarafından yapılan en meşhurlarındandır ⁽¹⁷⁾. Su örneğinde ¹H spin-örgü relaksasyon zamanına, moleküliçi protonların ve komşu moleküllerin etkileri ayrı ayrı dikkate alınmış ve kuramsal hesaplarla deneysel ölçüler arasında tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle çalışmamızı ilgilendiren ve T_1 ile viskozluk-mutlak sıcaklık ilişkilerini açıklayan aşağıdaki bağıntı deneysel bulgularımızı açıklamaya yardımcı olacaktır.

$$(1/T_1) = \frac{9}{5} \pi^2 \gamma^4 \hbar^2 N_0 \frac{\eta}{kT} \quad (4-1)$$

Bu eşitlikte N_0 , 1cm^3 teki molekül sayısı, η viskozluk katsayısı ve T mutlak sıcaklıktır. Komşu moleküllerdeki magnetik çekirdeklerin gözlem altındaki çekirdeğin bulunduğu yerde meydana getirdikleri yerel alanlardaki dalgalanmaların neden olduğu bu relaksasyon zamanı bağıntısı, moleküllerin $\omega \tau_c \ll 1$ koşulu sağlanacak şekilde hızlı hareket etmeleri hali için yazılmıştır. Burada görüldüğü gibi relaksasyon oranı, η/T ile orantılı olarak biçimde değişmektedir. Molekül hareketinin tüm spektrumunu kapsayacak şekilde bu değişim incelenirse T_1 in η/T ye göre değişimi önce çizgisel bir şekilde azalmakta, sonra bir minimumdan geçmekte ve daha sonra çizgisel bir şekilde artmaktadır. Bu değişim biçimi ilk olarak gliserin için deneysel olarak saptanmış ⁽¹⁷⁾ ve daha sonra başka örnekler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Aslında bu davranış biçimi, dipol-dipol etkileşimleri için $1/T_1$ in τ_c korelasyon zamanına göre değişimini ifade eden (2-26) denkleminin davranışına uymaktadır. Orada da $\omega \tau_c \ll 1$ aşırı daralma koşulu altında $1/T_1$, τ_c ile orantılı olmaktadır. Bütün bu düşünceler, en azından bazı örnekler için τ_c ile η/T niceliklerinin birbirleri ile orantılı olduğunu göstermektedir.

Öte taraftan τ_c korelasyon zamanının mutlak sıcaklığa bağıllılığı

$$\tau_c = \tau_c^0 \exp (E_a/kT) \quad (4-2)$$

şeklindedir⁽²¹⁾. Burada E_a , dönme difüzyonu için aktivasyon enerjisi olup 1,5 ve 5 kcal/mol arasında değiştiği bilinmektedir. Diğer taraftan dipolar spin-örgü relaksasyon oranının mutlak sıcaklıkla değişimi

$$1/T_1^{DD} = 1/T_1^0 \exp (E_a/RT) \quad (4-3)$$

olarak verilmektedir⁽²²⁾. $\ln (1/T_1^{DD})$ nin $1/T$ ye göre grafiğinin bir doğru olması gerektiği açıktır.

Bu bilgilerin ışığında MC-4 asfalten süspansiyonlarında 1H spin-örgü relaksasyon zamanının η/T ye göre değişimini gösteren Şekil 4-1'e baktığımızda bu ilişkinin doğrusal olduğu ve Denk.(4-1)'e uyduğu görülmektedir. Bu sonuç, çalıştığımız sıcaklık bölgesinde, moleküler hareket spektrumunun $\omega \tau_c \ll 1$ koşulunu sağladığını göstermektedir. Asfalt süspansiyonlarında ^{13}C spin-örgü relaksasyon zamanının sıcaklığa göre değişimi üzerine yapılan başka çalışmalardan da benzer sonuçlar elde edilmiştir⁽²³⁾. Gerek 1H ve gerekse ^{13}C spin-örgü relaksasyon zamanları ifadesinde komşu magnetik çekirdeğin jiromagnetik oranı önemli olduğundan, gözlem altındaki çekirdeğin relaksasyon mekanizmasında komşu çekirdek olarak ^{13}C den çok 1H lar etkin olmaktadır. Çünkü ^{13}C çekirdeğinin jiromagnetik oranı 1H 'a göre çok küçüktür. Her iki tür çalışmada da benzer sonuçların elde edilmiş olması bu nedenle doğal karşılanmalıdır.

Öte yandan asfalten örneklerinde 1H spin-örgü relaksasyon zamanının $16^\circ C$ ve $-33^\circ C$ bölgesindeki sıcaklığa göre değişimi, gerek moleküler hareket hakkında ve gerekse relaksasyon mekanizması hakkında ilginç ip uçları vermektedir. Şekil 4-2 den görülebileceği gibi $\ln (1/T_1)$ in $1/T$ ye göre değişimi doğrusaldır. Bu davranışın Denk. (4-3) ile karşılaştırılması, çalıştığımız sıcaklık bölgesinde relaksasyon mekanizmasının tamamen dipolar olduğunu göstermektedir. Dipolar relaksasyon mekanizmasını diğer mekanizmalardan ayırmanın bir yöntemi de Overhauser etkiyi incelemektir. Asfalt süspansiyonlarında NOE (Nuclear Overhauser Effect) deneyleri ile yapılan incelemede protonla çiftlenmiş ve çiftlenmemiş ^{13}C spektrum şiddetleri oranı olan I/I_0

parametresi 2,52 olarak bulunmuştur⁽²⁴⁾. Bu değerden yola çıkılarak yapılan hesaplamalarda ^{13}C relaksasyonda dipolar etkileşmenin başat olduğu sonucuna varılmıştır. Bizim çalışmamızda ise asfaltten süspansiyonlarında ^1H relaksasyonunun hemen hemen saf dipolar olduğu görülmektedir. Bu sonucun Denk. (4-2) ve Denk. (2-27) bağıntıları ile karşılaştırılması bu iddiamızın doğru olduğunu göstermektedir. Saf dipolar etkileşme ve aşırı daralma koşulunda ($\omega \tau_c \ll 1$) elde edilen (2-27) eşitliğini

$$\frac{1}{T_1^{DD}} \propto \tau_c^0 \exp(E_a/kT) \quad (4-4)$$

şeklinde yazar ve iki tarafın tabii logaritmasını alırsak

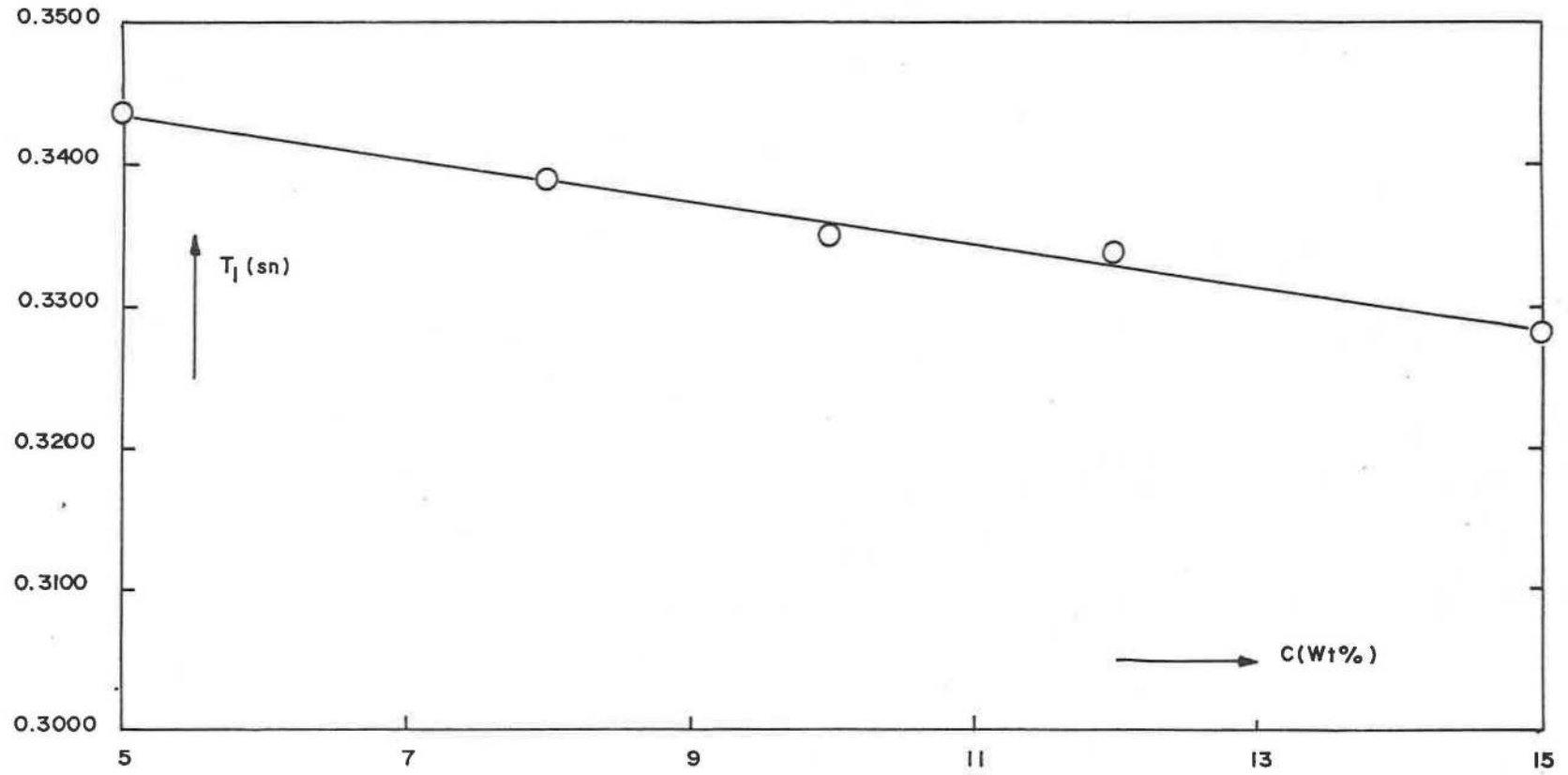
$$\ln(1/T_1^{DD}) = \text{sabit} + \frac{E_a}{kT} \quad (4-5)$$

şekline girer. Şekil 4-2 nin bu bağıntıya uyması nedeniyle asfaltten süspansiyonlarında çalıştığımız sıcaklık bölgesinde ^1H spin-örgü relaksasyon mekanizmasının saf dipolar olduğu sonucuna varılmıştır.

(b) Spin-Örgü Relaksasyon Zamanının Konsantrasyona Göre Değişimi

15 °C sabit sıcaklıkta ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının konsantrasyona göre değişimi Şekil 4-3 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi asfaltten konsantrasyonu arttıkça T_1 sürekli olarak azalmaktadır. Bu çalışmamızda asfaltten konsantrasyonunun % 5 ve % 15 lik değerler bölgesinde elde ettiğimiz bu sonucu başka araştırmacıların, MC-O asfaltının % 15 ve % 45 konsantrasyon değerleri bölgesinde elde ettikleri sonuçlarla uyumaktadır⁽²³⁾.

τ_c korelasyon zamanı, sıcaklığa bağlı olduğu kadar konsantrasyona da bağlıdır. Konsantrasyonun artması ile süspansiyon içerisindeki moleküller arasında mevcut olan sürtünme artar ve bunun sonucunda da difüzyon yavaşlar⁽²⁵⁾. Difüzyonun yavaşlaması ise τ_c korelasyon zamanının artması demektir. $1/T_1$ ile τ_c arasındaki ilişkiyi belir-



Şekil.4-3. Asfaltın süspansiyonlarında ^1H spin-örgü relaksasyon zamanının konsantrasyona göre değişimi.

ten (2-27) bağıntısı uyarınca τ_c deki artma T_1' i azaltmalıdır. (2-27) bağıntısının saf dipolar etkileşme haline ait olduğunu ve $\omega \tau_c \ll 1$ koşulunda yazıldığını hatırlarsak, Şekil 4-3 deki sonucumuzun, asfalten süspansiyonlarında 1H spin-örgü relaksasyon mekanizmasının saf dipolar olduğunu ve bu konsantrasyon bölgesinde molekül hareketlerinin aşırı daralma koşulu uygulanacak şekilde hızlı olduğunu gösterdiğini ifade edebiliriz.

4.2 NMR Spektrumundan Elde Edilen Bazı Fonksiyonel Gruplar

Gerek 1H ve gerekse ^{13}C NMR spektroskopisinden elde edilebilen önemli bir bilgi, spektrumdaki aromatik gruplarla doymuş gruplara ait sinyallerin birbirlerinden açık bir şekilde ayrılmış olmasıdır. Bu olaydan hareketle, petrol ve petrol ürünlerinde önemli bazı parametrelerin NMR spektroskopisi yardımı ile tayin edilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır (26, 27, 28). Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9,30-6,30 ppm iken doymuş protonlara ait kimyasal kayma değerleri 4,50-0,50 ppm bölgesindedir. Benzer şekilde ^{13}C NMR spektrumunda aromatik karbon sinyalleri ile doymuş karbon sinyalleri, sırası ile 118-160 ppm ve 0-70 ppm değerlerine karşılık gelmektedir. Daha ayrıntılı bilgi Tablo 4-4 de verilmiştir.

Tablo 4-4. Hidrokarbonlar için 1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri.

1H kayma aralığı	
(TMS ye göre ppm olarak)	İlişkili grup
9.30-6.30	H_{ar} : aromatik protonlar
6.30-4.50	H_o : olefinik protonlar
4.50-0.50	H_{sat} : doymuş karbonlara bağlı protonlar
^{13}C Kayma aralığı	
(TMS ye göre ppm olarak)	İlişkili grup
0-70.0	C_{al} : alifatik karbonlar
118.0-130.5	$C_{ar,H}$: protonlu aromatik karbonlar

129.0-137.0

 C_{ar,CH_3} : metil - sabstüte aromatik karbonlar

137.0-160.0

 $C_{ar,alk}$: alkil - sabstüte aromatik karbonlar

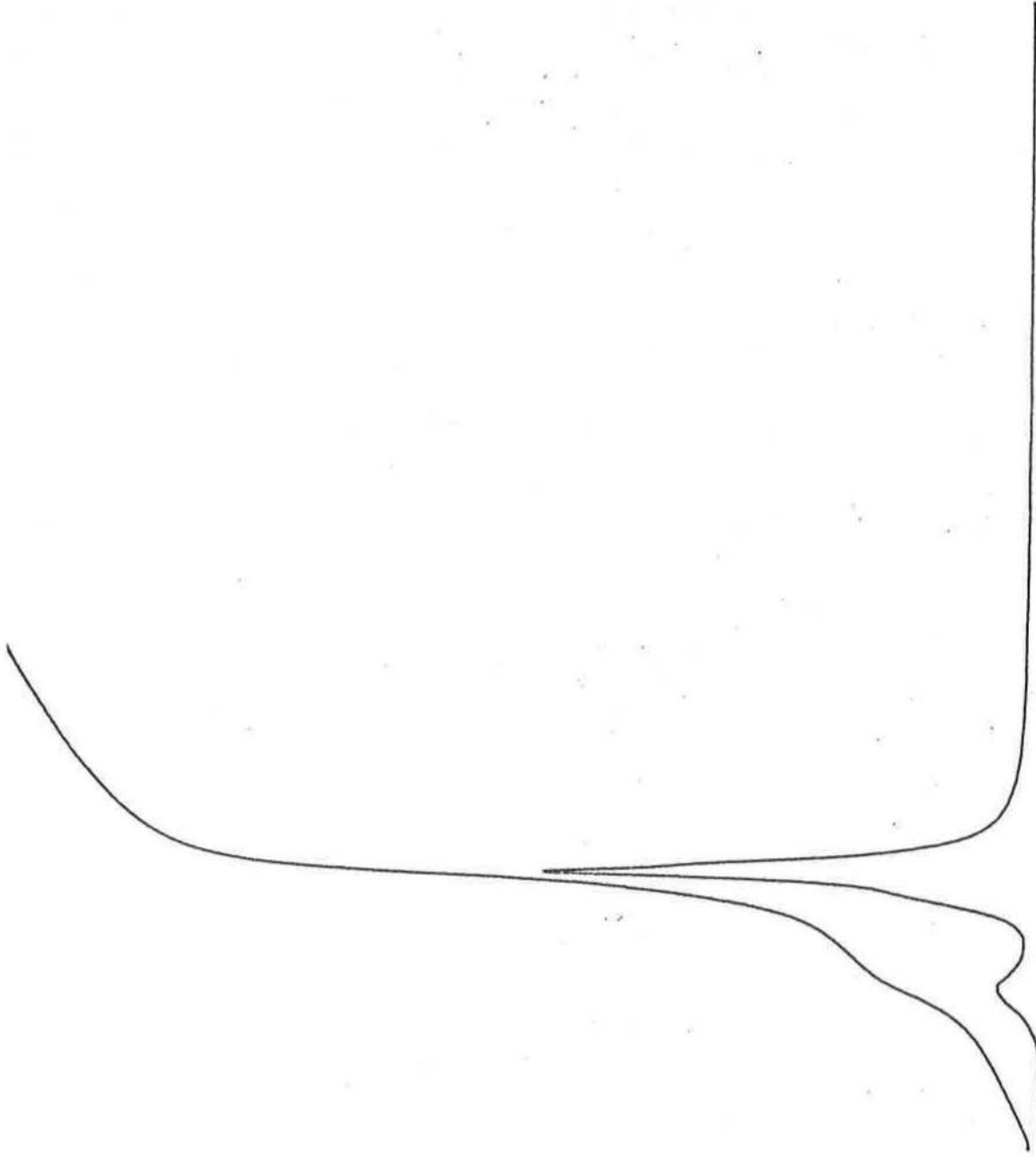
Aromatik ve alifatik protonların kimyasal çevrelerinin çok farklı olması nedeniyle gerek sinyal şiddetleri ve gerekse integrasyon oranlarından hareketle, fraksiyon içerisindeki bileşenlerin iskelet yapıları hakkında önemli sonuçlar çıkarılabilir⁽²⁷⁾. Bilindiği gibi sinyal şiddetleri, rezonansa katılan çekirdeklerin sayısı ile orantılı olduğundan, iki ayrı frekansta oluşan bu sinyallerin integrallerinin oranı hesaplamak suretiyle örnekteki aromatik ve doymuş protonların, ya da aromatik ve doymuş karbonların oranları belirlenebilir. Örneğin i tipindeki karbonların aromatik yüzdesi

$$\% C_i = 100 (C_i) / (C_t) = 100 I C_i / IC_t \quad (4-6)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir⁽²⁹⁾. C_i , örneğin aromatik veya doymuş karbon atomlarını göstermek üzere sırası ile C_{ar} veya C_{sat} şeklinde olabilir. IC_i , i tipindeki karbonlara ait sinyal integrasyon şiddetini ve IC_t , örnekteki tüm karbonlara ait toplam sinyal integrasyon şiddetini göstermektedir.

Çözücü olarak CS_2 ün kullanılması ile elde edilen asfaltın süspansiyonlarının 1H NMR spektrumu Şekil 4-4 de verilmiştir. Burada aromatik ve doymuş protonlara ait sinyallerin birbirinden açıkça ayrıldığı görülmektedir. Çözücünün hidrojeni olmadığına göre bu sinyallerin her ikisi de asfaltından gelmektedir. Sinyal şiddetlerinin integrasyonlarının oranından asfaltındaki protonların % 19'unun aromatik ve % 81'inin alifatik olduğu bulunmuştur.

Diğer taraftan, yine çözücü olarak CS_2 kullanılmak suretiyle elde edilen asfaltın süspansiyonu örneğinin ^{13}C NMR spektrumu, Şekil 4-5 de verilmiştir. ^{13}C izotopunun doğal bolluğunun % 1 civarında olması nedeniyle sinyallerin şiddeti çok küçük kalmakta ve gürültü içinde kaybolabilmektedir. Sinyali gürültü içinden görünür hale



Şekil 4-4. Asfaltten süspansiyonlarında ^1H NMR spektrumu.

FX
CHART NO.
SAMPLE ASFALTEN

SOLVENT CS₂ TUBE 10
CONCENTRATION %15
REFERENCE
TEMPERATURE 15°C

NUCLEUS ¹³C
OBS ¹³C
LOCK D F H
IRR ¹³C

OFFSET
OBS 37,00
IRR 48,0000
PULSE SINGLE
WIDTH 13 μSEC
INTERVAL 1,0000
REPETITION 5,0000

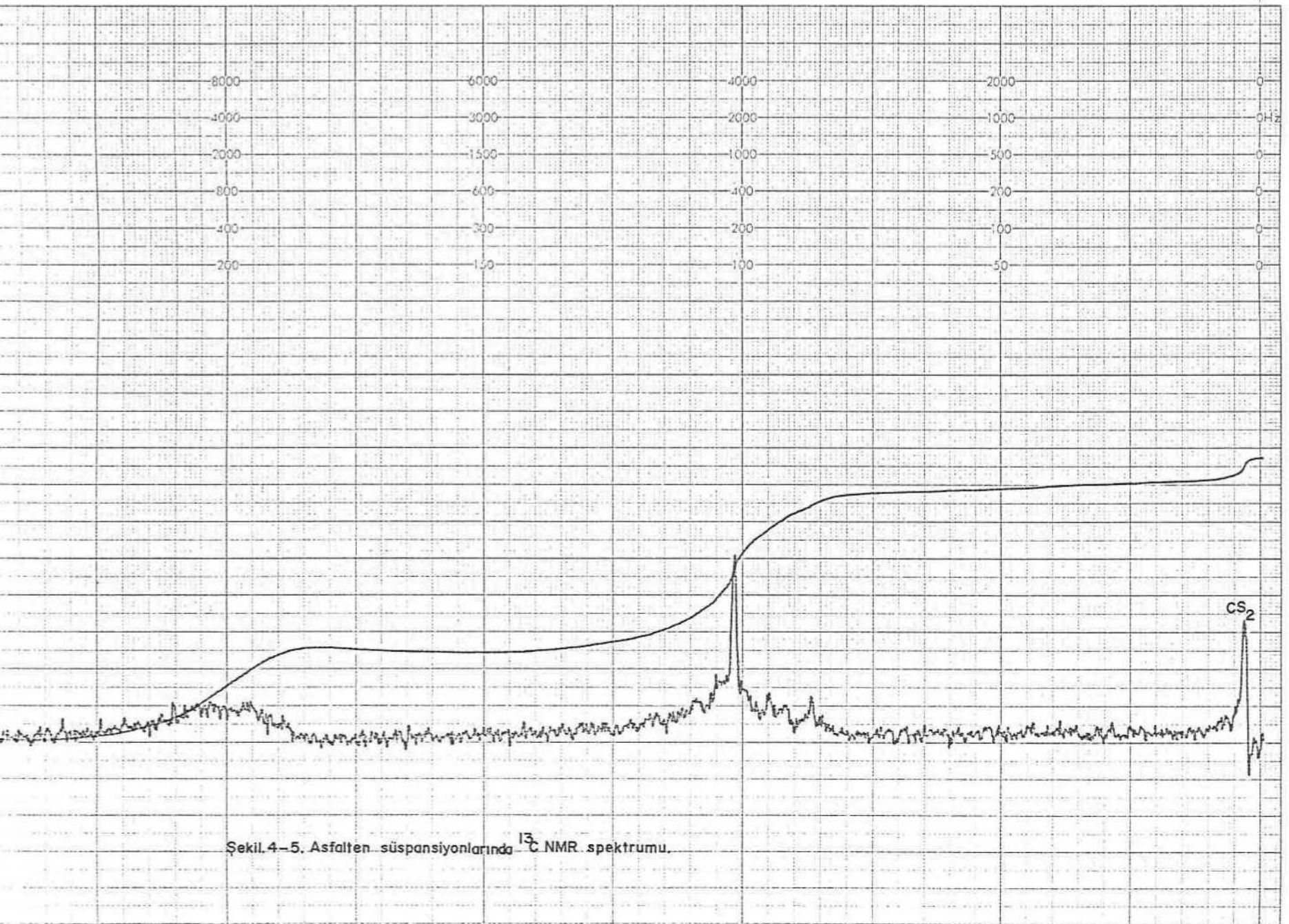
DATA POINTS 8192
WINDOW 10
NO. OF PULSES

SPECTRAL WIDTH 4000
RF GAIN
AMPLITUDE 16x3 dB

DECOUPLING
CW
HOMO
POWER 63

LOCK
RF LEVEL
RF GAIN
AMPLITUDE 21x3 dB

DATE 5.11.1987
OPERATOR Z.GÜLSÜ
REMARKS



Şekil.4-5. Asfaltten süspansiyonlarında ¹³C NMR spektrumu.

JEOL LT

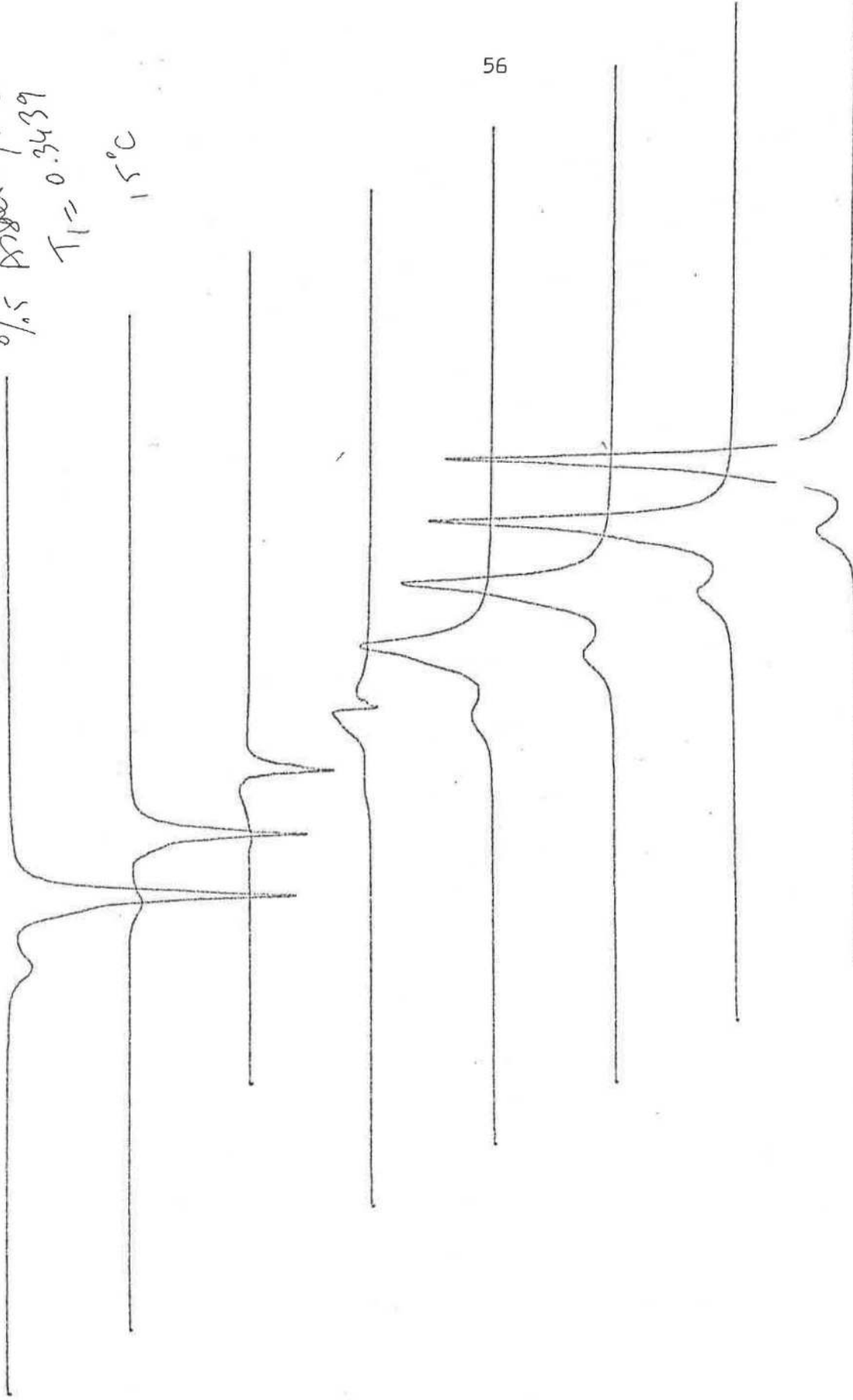
getirebilmek için, sinyal uzun bir süre akümülyasyona tabi tutulur. Bu şekilde elde edilen spektrumda köşede görünen pik çözücüye aittir. CS_2 e ait bu piki referans kabul ederek asfaltendeki karbonlara ait kimyasal kaymalar 205.6783 ppm ve 102.9800 ppm olarak hesaplandı. Tablo 4-4 deki değerler dikkate alınarak aromatik ve alifatik bölgedeki karbonlara ait sinyallerin integrasyon oranlarından yapılan hesap sonucu, asfaltendeki karbonların % 34 ünün aromatik ve % 66 sının da alifatik karbonlardan oluştuğu bulundu.

EK 1

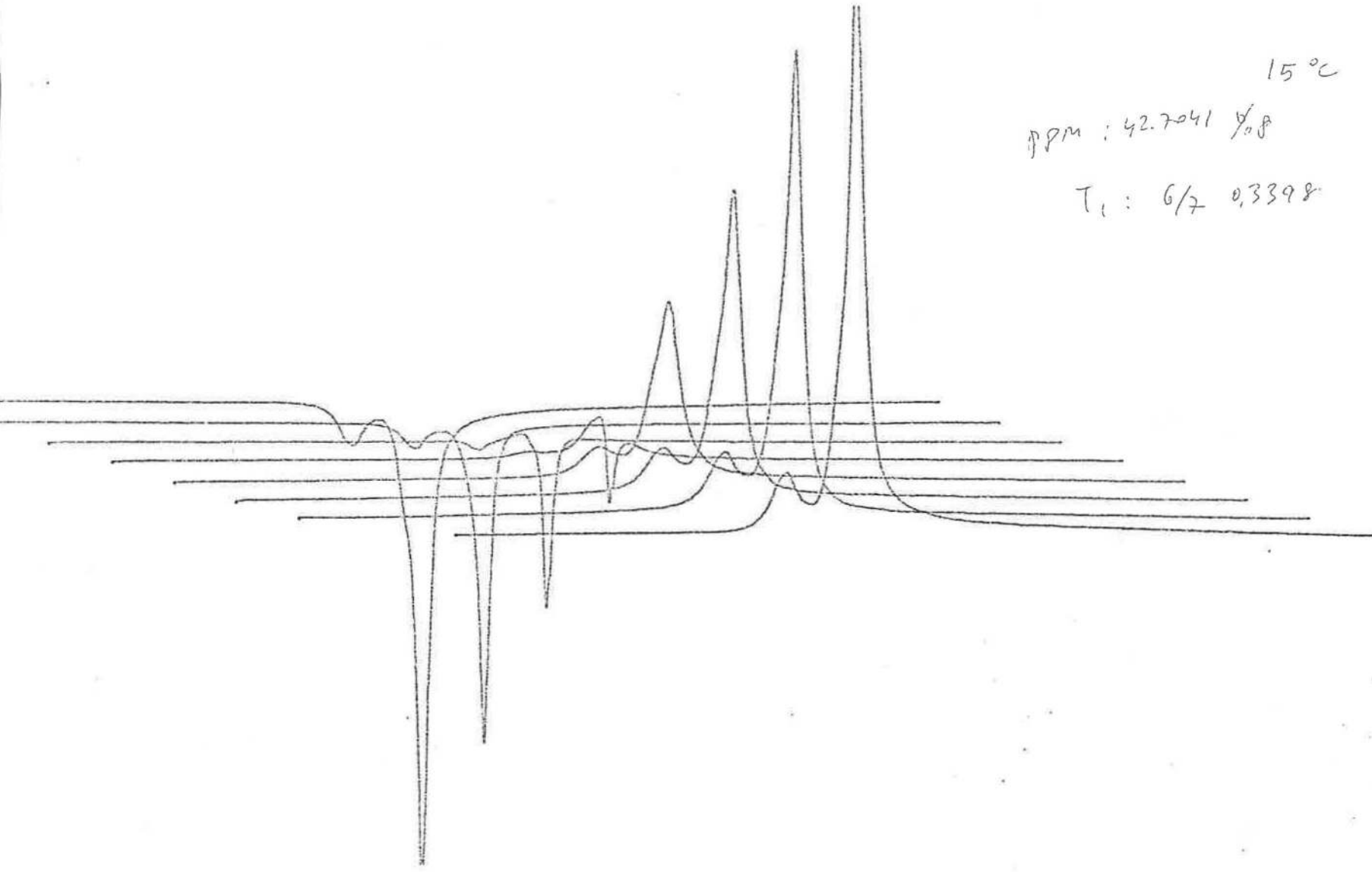
Sabit sıcaklıkta (15°C) konsantrasyon değişimine göre alınan T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı spektrumları

% 5 Asfaltan / Cs₂
T₁ = 0.3439
15°C

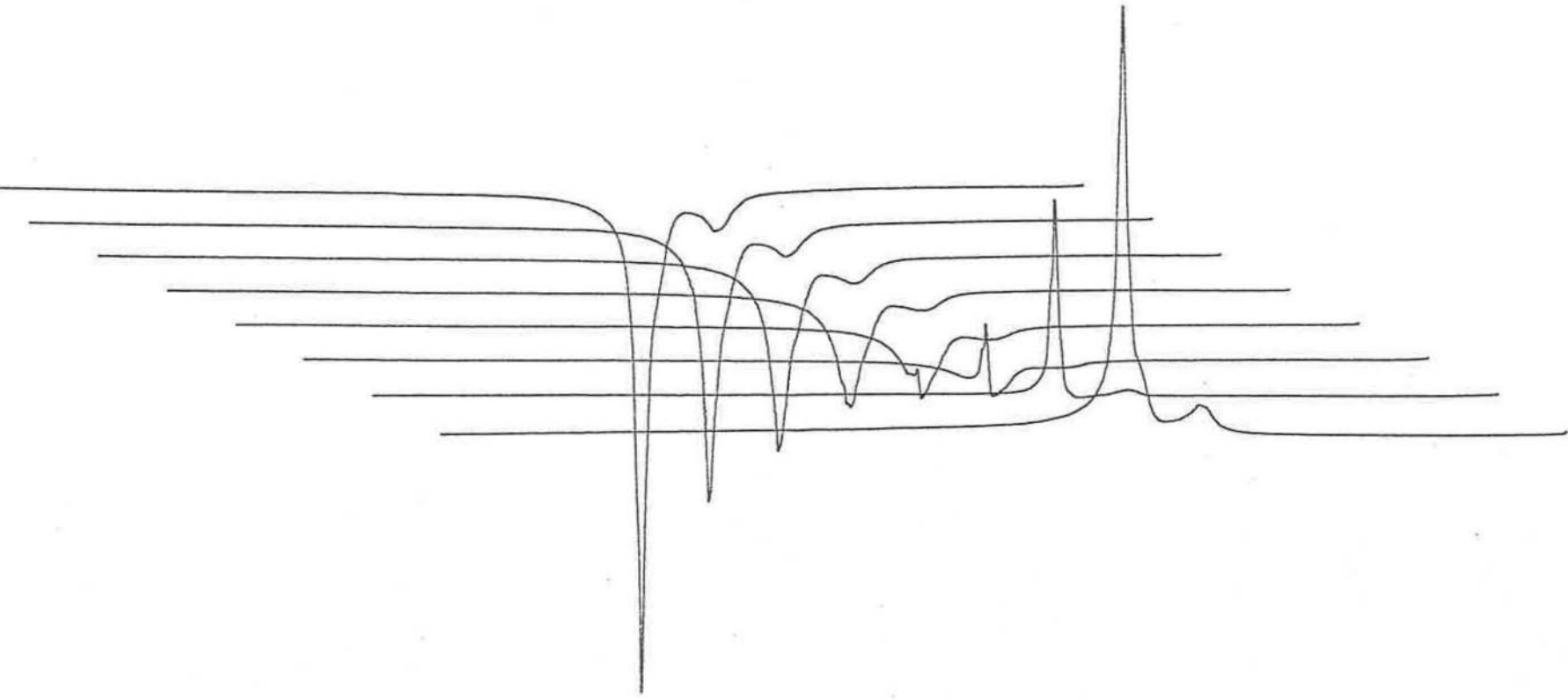
56



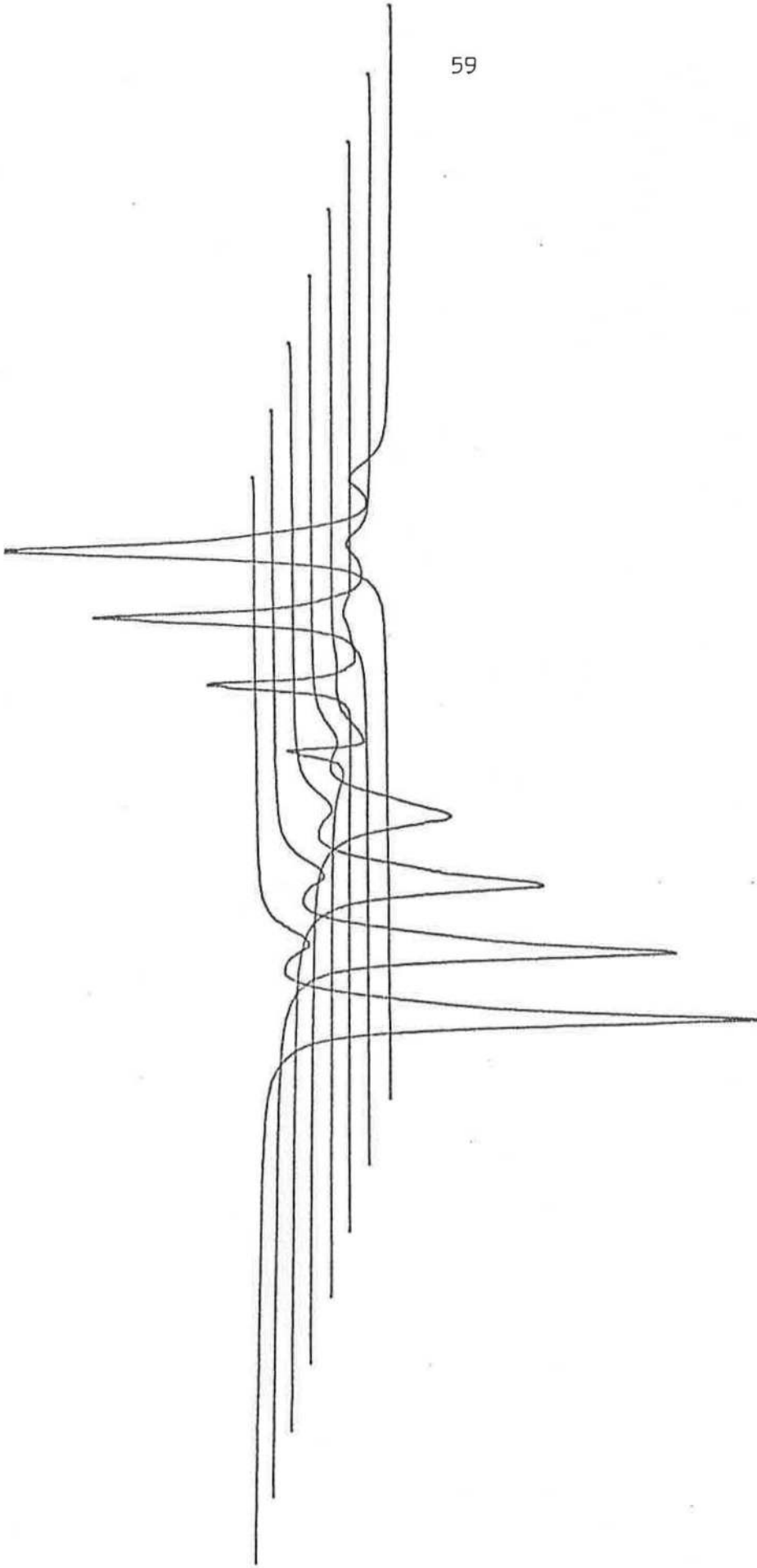
Şekil 4-6. 15 °C de T₁ ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltan, Konsantrasyon: % 5 w/w)



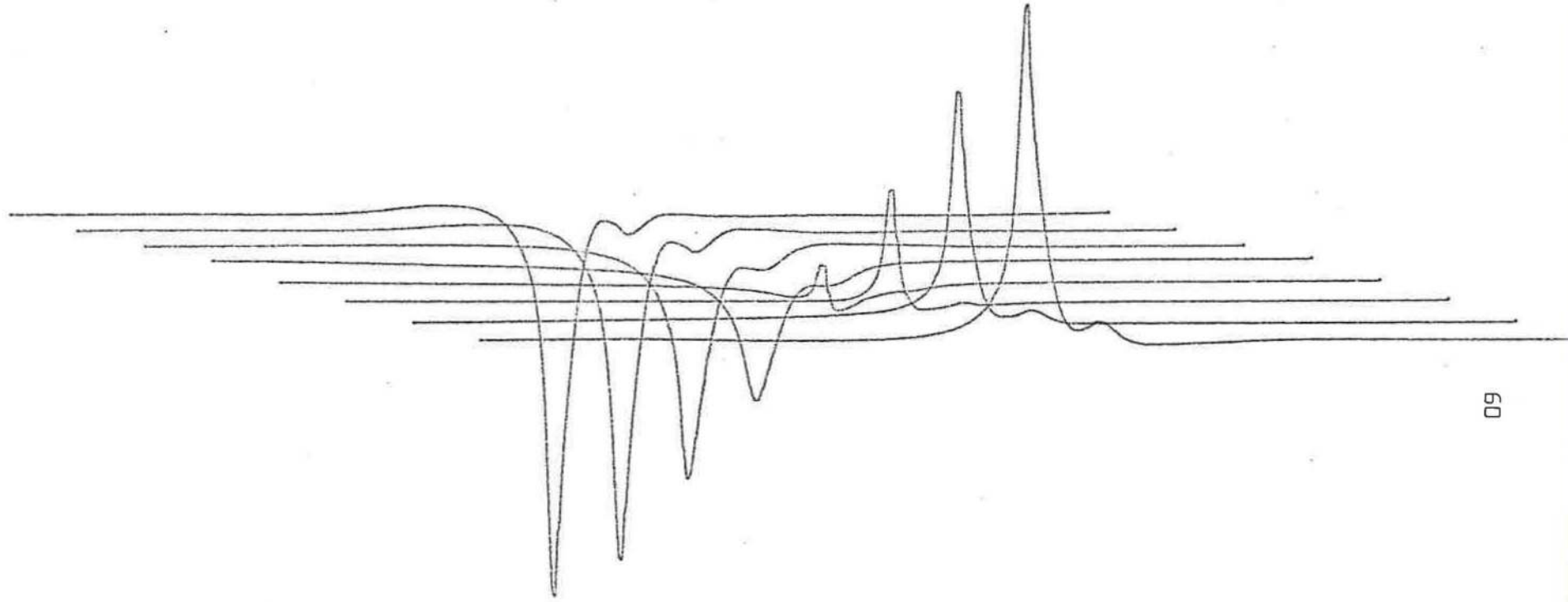
Şekil 4-7. 15 °C de T₁ ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 8 w/w)



Şekil 4-8. 15 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 10 w/w)



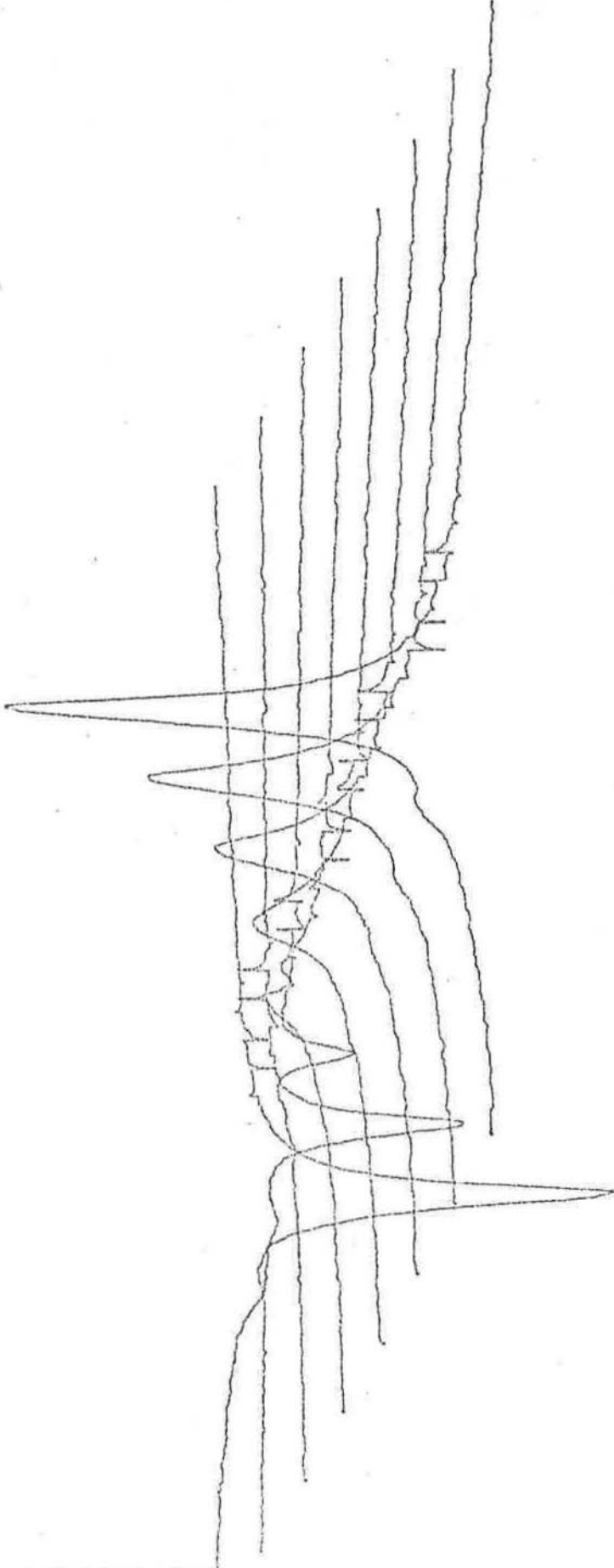
Şekil 4-9. 15 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 12 w/w)



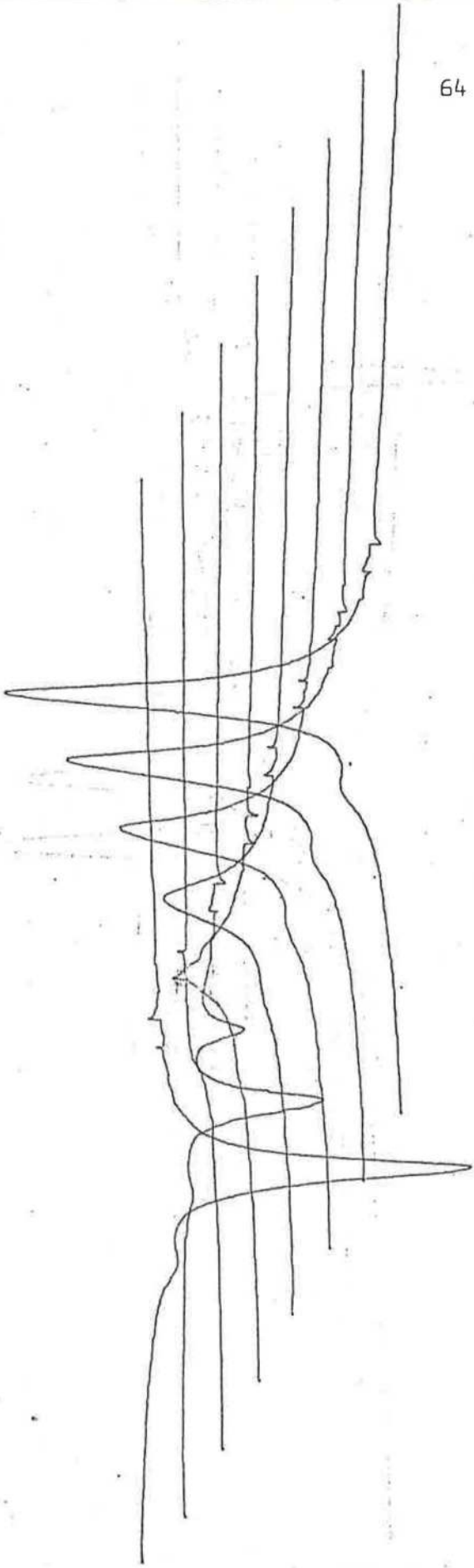
Şekil 4-10. 15 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 15 w/w)

EK 2

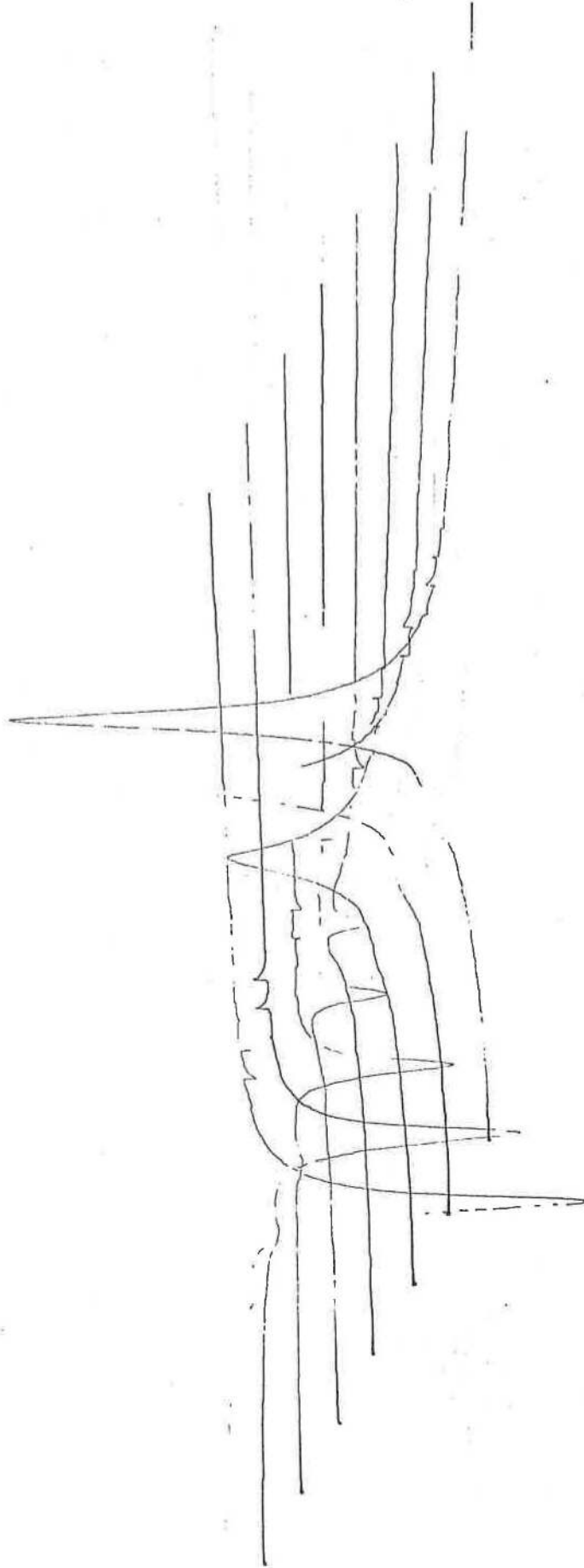
Sabit konsantrasyonda (% 30 W/W) sıcaklık değişimine göre alınan T_1 spin-örgü relaksasyon zamanı spektrumları



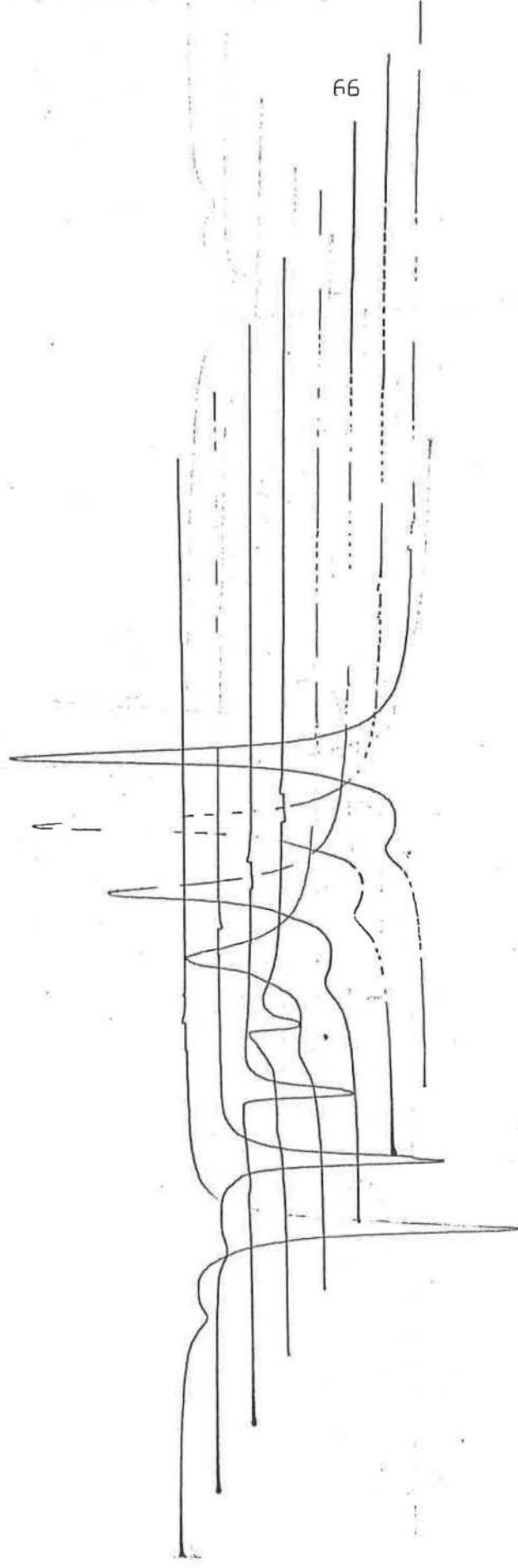
Şekil 4-11. - 33 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



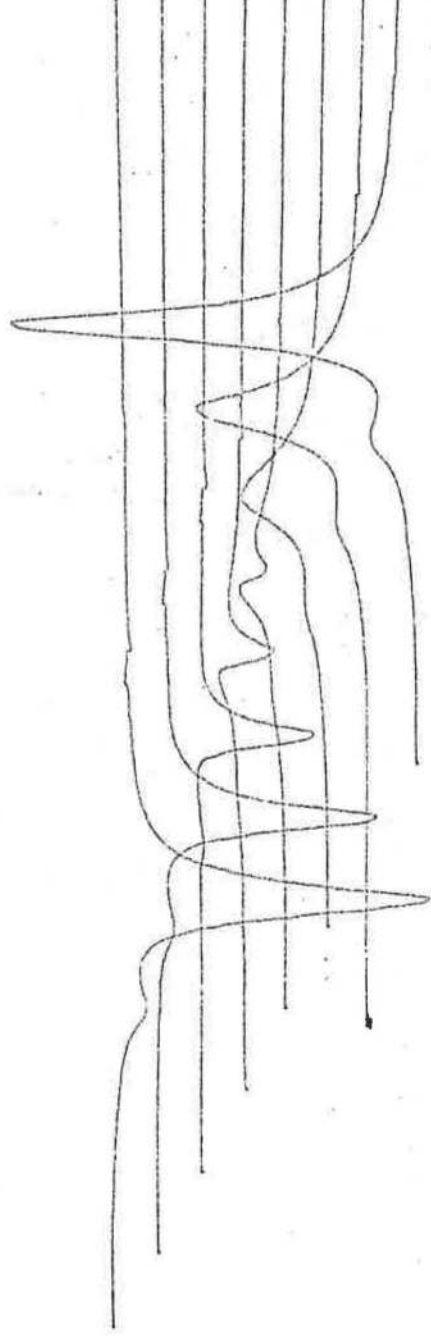
Şekil 4-13. -15 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



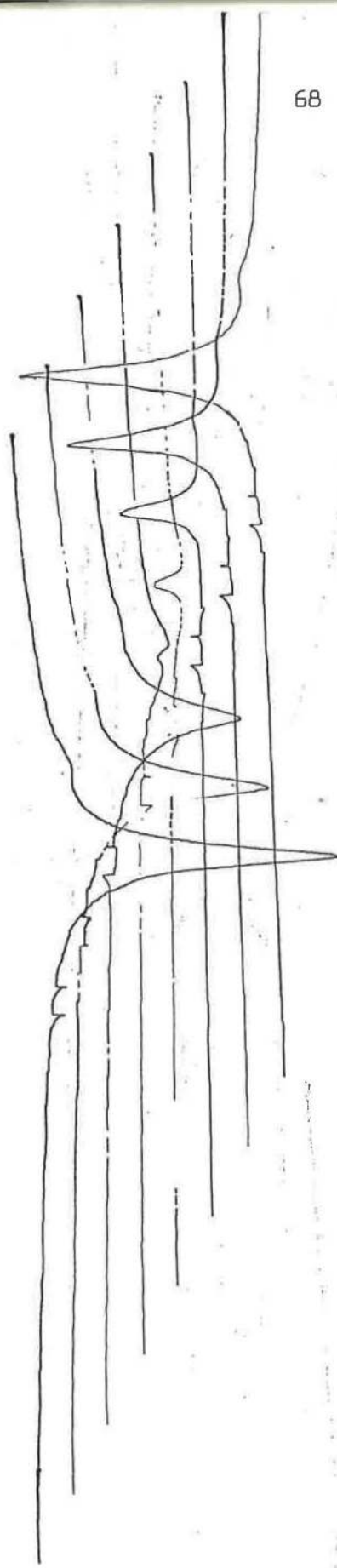
Şekil 4-14. -6.75°C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltan, Konsantrasyon: % 30 w/w)



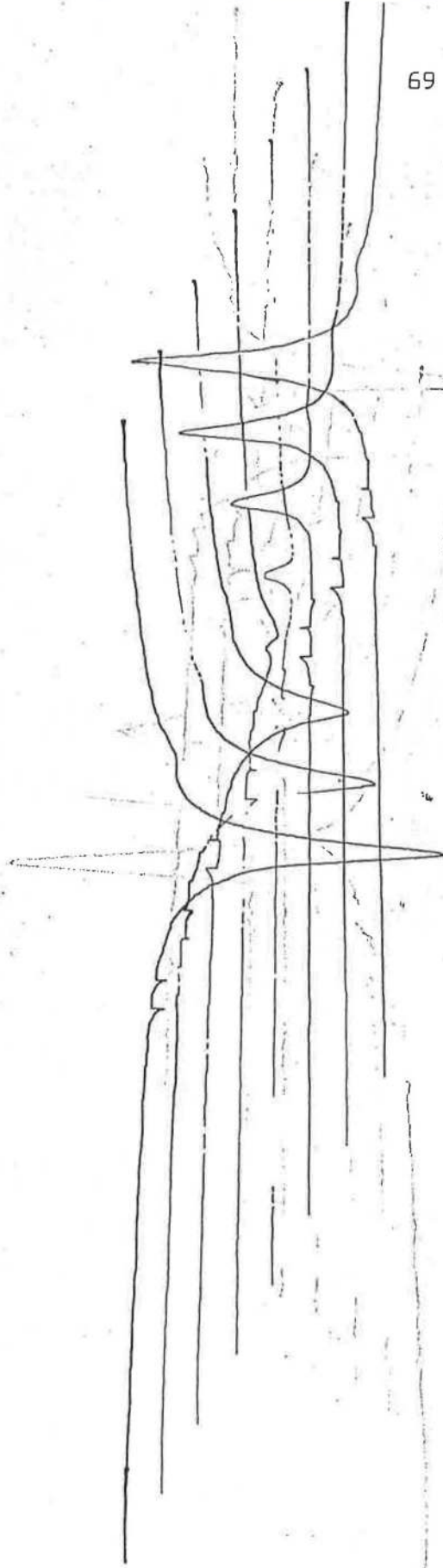
Şekil 4-15.0 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 30 w/w)



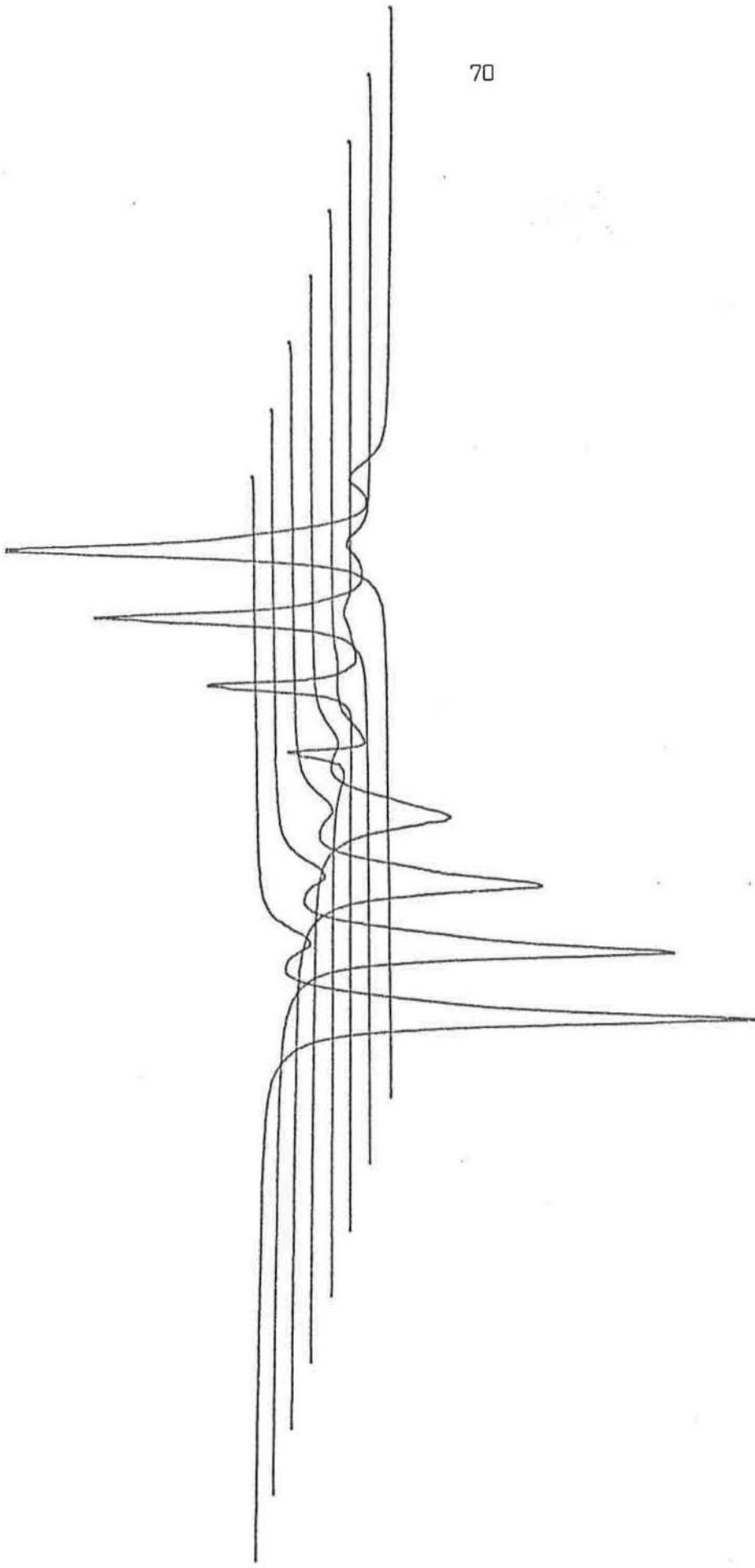
Şekil 4- 16. 5.5 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrum. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



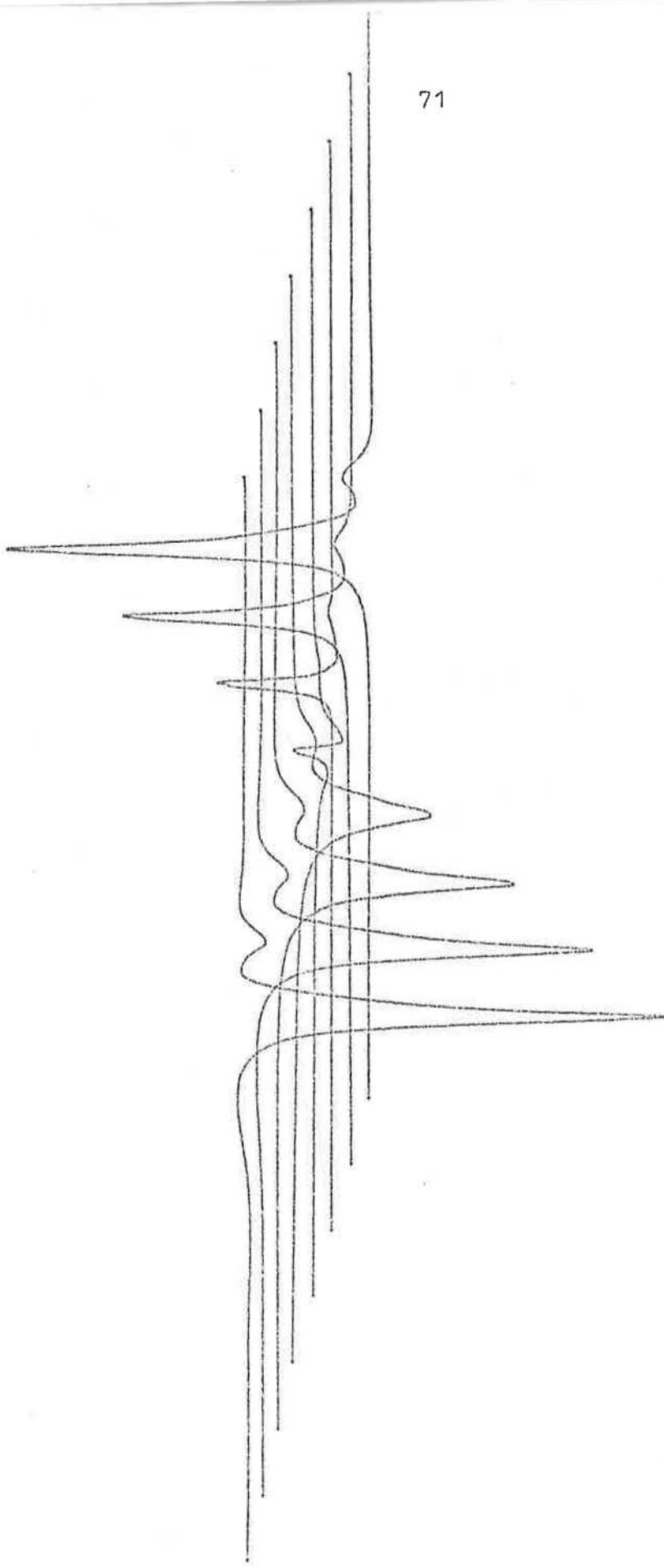
Şekil 4-17. 9 °C de T_1 ölçümü için alınan, IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



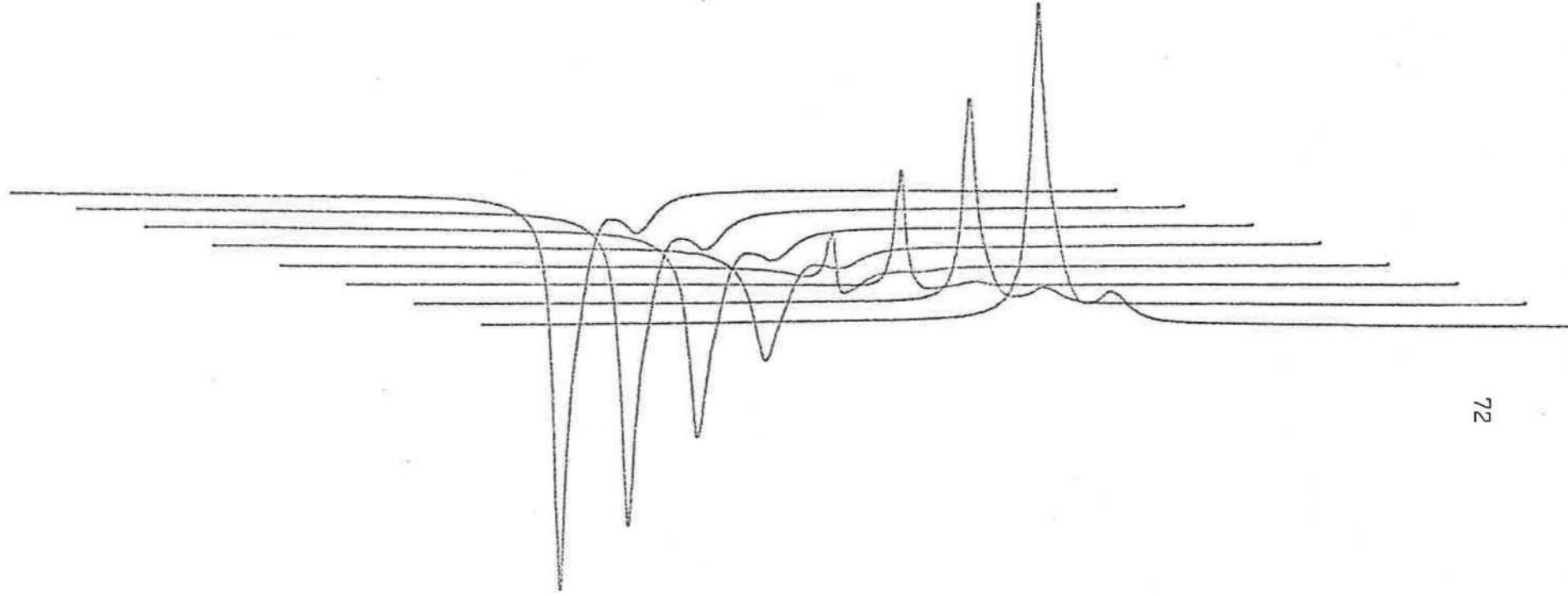
Şekil 4-18. 14 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



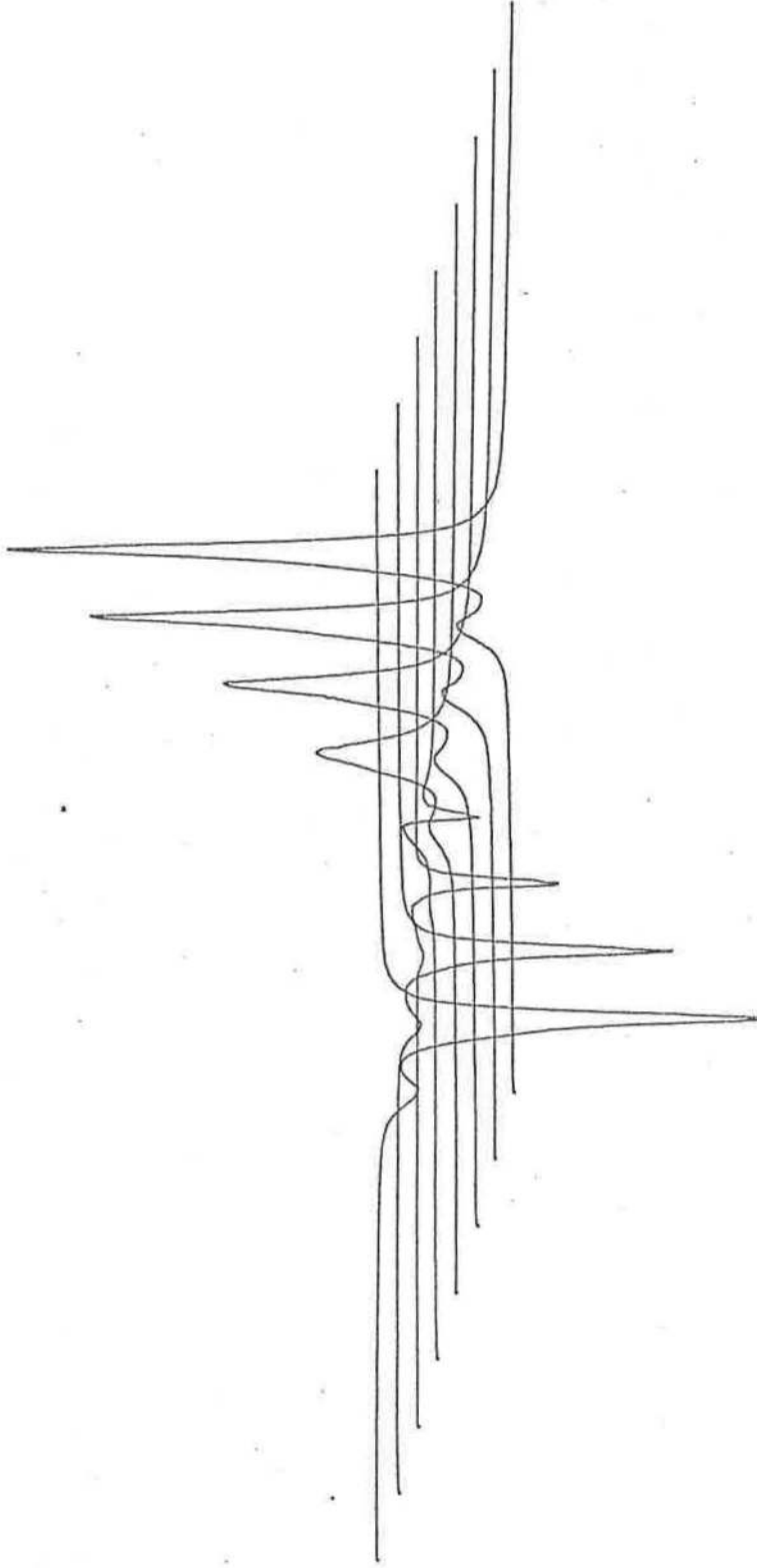
Şekil 4-19. 16 °C de T_g ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 30 w/w)



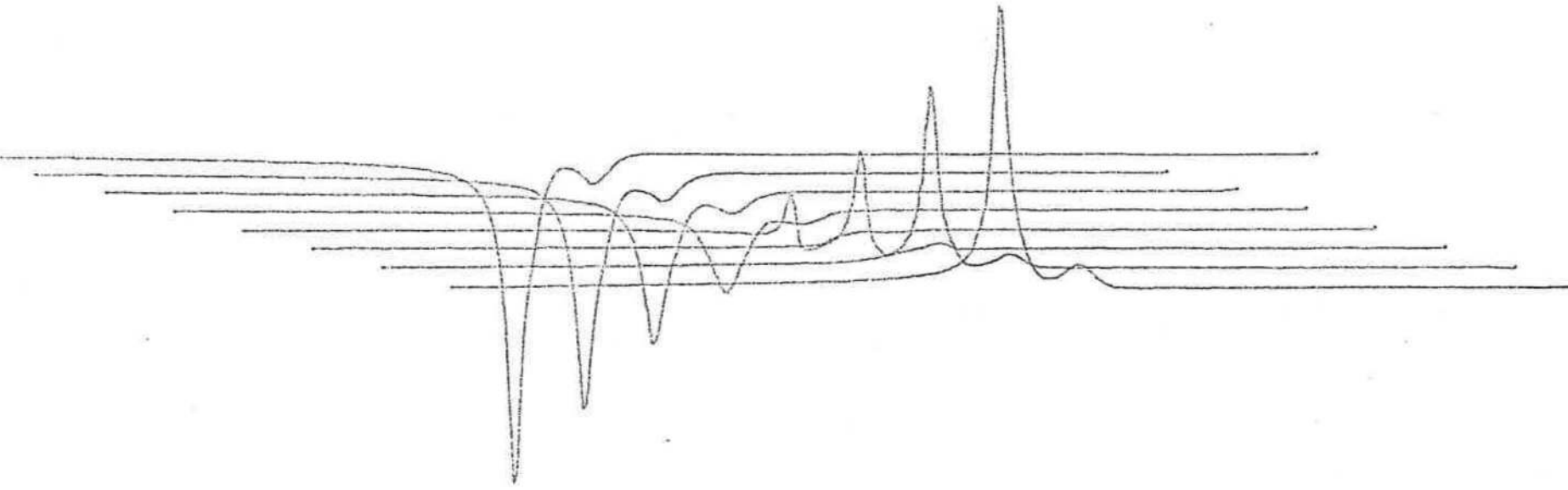
Şekil 4-20. 25 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfalt, Konsantrasyon: % 30 w/w)



Şekil 4- 21. 30 °C de T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltan, Konsantrasyon: % 30 w/w)



Şekil 4- 22. 37 °C de T₁ ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-' Asfaltın, Konsantrasyon: % 30 w/w)



Şekil 4- 23. 42 °C De T_1 ölçümü için alınan IR spektrumu. (Örnek: MC-4 Asfaltın, Konsantrasyon: % 30 w/w)

KAYNAKLAR

- 1- R.A.Y. Jones et al., "The techniques of NMR and ESR", United Trade Press Ltd., 9 Gough Square, Fleet Street, London E.C.4, 1965.
- 2- F.A.Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York, 1969.
- 3- E.D.Becker, " High Resolution NMR", Academic Press, New York and London, 1972.
- 4- H.Goldstein, "Classical Mechanics", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1950.
- 5- P.L.Corio, "Structure of High Resolution NMR Spectra", Academic Press, New York, 1966.
- 6- D.A.Netzel and F.P.Miknis, Applied Spectroscopy, 31, 365 (1977).
- 7- P.Sohar, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1983.
- 8- A.G.Ward, "Colloids, Their Properties and Applications", Interscience Publishers, New York, 1945.
- 9- C.Tüzün and F.Yağız, J.Appl.Chem.Biotechnol, 23, 781 (1973).
- 10- D.L.Katz and K.E.Beau, Indust and Eng. Chem., 37, 195 (1945).
- 11- K.D.Bartle, E.Ekinci, B.Frere, M.Mulligans and C.E.Spone, Chemical Geology, 34, 151 (1984).
- 12- S.E.Moschopedis and J.G.Speight, Fuel, 55, 334 (1974).
- 13- I.Schuager and T.F. Yen, Fuel, 58, 219 (1979).
- 14- J.G.Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum", Editor H.Heinemann, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1980.
- 15- I.Solomon, Phys.Rev., 99, 559 (1955).
- 16- A.Abragam and R.V.Pound, Phys.Rev. 92, 953 (1953).
- 17- Bloembergen, Purcell, and Pound, Phys.Rev., 73, 679 (1948).

- 18- R.Kuba and K.Tomita, J.Phys. (Japan), 9, 888 (1954).
- 19- Instructions Jeol, Jeol Ltd., Tokyo, Japan.
- 20- H.F.Mark, and D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley-Sons Inc., New York 1963.
- 21- J.R.Lyerla and G.C.Levy, "Topics in Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Ed.G.C.Levy), Vol.1, Wiley-Interscience, New York, 1974, Chapter 3.
- 22- Ç.Erk, Spectroscopy Letters, 18 (9), 695 (1985).
- 23- Z.Gülsün, Fuel, 66, 1449 (1987).
- 24- Z.Gülsün, Collect. Colloq. Sem., 40, 335-339 (1984).
- 25- F.W.Wehrli, and T.Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Heyden, London, P. 147, 1976.
- 26- J-J.Delpuech, "Magnetic Resonance Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy", L.Petrakis and J.P.Fraissard (eds)., D.Reidel Publishing Co., 1984.
- 27- S.İçli, B.Peynircioğlu ve F.Güler, "Türkiyede Üretilen Petrollerin Organik Bileşimlerinin ve Bozunma Ürünlerinin İncelenmesi I", TÜBİTAK, MAG-621 Proje Raporu, Ankara, 1985.
- 28- Z.Gülsün, "Asfalt Süspansiyonlarında Bazı Moleküler Parametrelerin ve Durulma Zamanlarının İncelenmesi", Doğa Bilim Dergisi (Baskıda).
- 29- S.Gillet, P.Rubini, J-J. Delpuech et al., Fuel, 60, 221-226 (1981).